

Orientierung von CO auf Übergangsmetallen

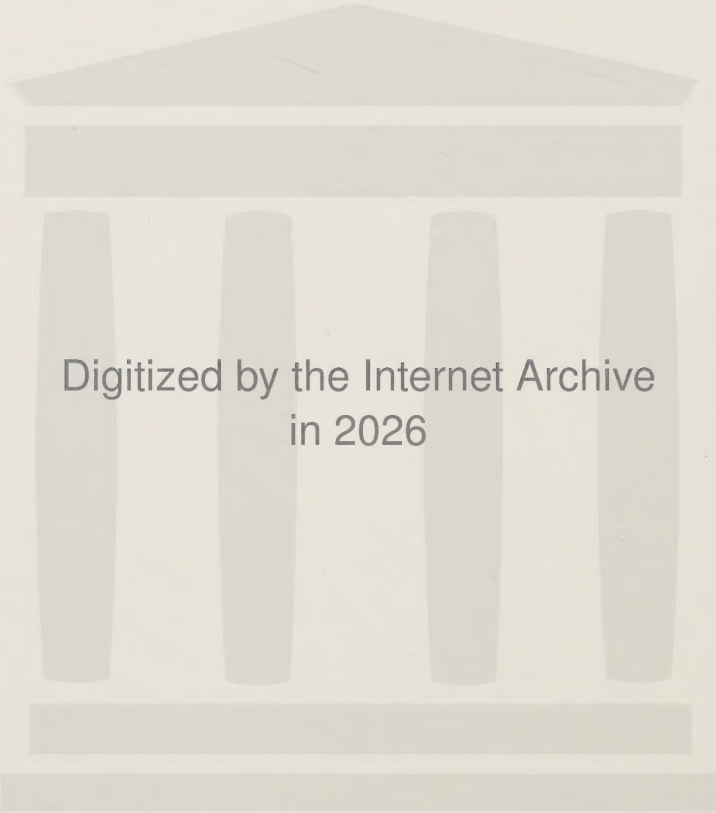
Photoemissionsuntersuchungen
mit einem "Display" Elektronenenergieanalysator

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Detlef Rieger
aus Miesbach

München, den ~~24.10.1984~~

1905



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554811_0011

Orientierung von CO auf Übergangsmetallen

Photoemissionsuntersuchungen

mit einem "Display" Elektronenenergieanalysator

Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-
Universität München

vorgelegt von Detlef Rieger
aus Miesbach

München, den 24.10.1984

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Steinmann

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 2. 1985

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein "Display" Elektronenenergieanalysator aufgebaut. Zusammen mit einem zweidimensionalen Datenerfassungs- und Bildauswertesystems /3/ und einer Probenpräparationskammer ist ein vollständiger Photoemissionsmeßplatz für Oberflächenphysik entstanden. Die Intensität der Photoemission in alle Richtungen innerhalb eines Akzeptanzkonuses von 88° wird als Winkelverteilungsmuster (ADP) auf dem Phosphorschirm sichtbar gemacht. Die Energieauflösung liegt bei einer Paßenergie von 10 eV zwischen 0.3 und 0.1 eV, die Winkelauflösung beträgt ca. 1.8° . Der Analysator wurde mit der Photoemission aus dem Schichtkristall GeS getestet. Die gefundene Bandstruktur ist in guter Übereinstimmung mit anderen Messungen, die mit einem konventionellem Energieanalysator durchgeführt wurden /47/. Die schärfsten Photoemissionsstrukturen im ADP haben eine Halbwertsbreite von nur 6° und bei bestimmtem kinetischen Energien liegen die Emissionsmaxima auf hochsymmetrischen Punkten oder auf Verbindungslinien in der zweidimensionalen Brillouinzone.

Als Hauptanwendung des "Display" Analysators konnten erstmals die differentiellen Wirkungsquerschnitte für die Emission aus den 5σ und 4σ Orbitalen von CO zweidimensional sichtbar gemacht werden. CO wurde bei 300 K auf den Übergangsmetallflächen Ni(100), Ni(110), Pt(111) und Pt(110) adsorbiert. Als Lichtquelle diente die Synchrotronstrahlung von BESSY in einem Bereich von 20-50 eV.

Die gemessene Winkelverteilung der Emission aus dem 4σ Orbital von CO auf Ni(100) $c(2 \times 2)$ und Pt(111) $c(4 \times 2)$ ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Davenport-Theorie /13,39,40/ für ein freies und senkrecht orientiertes CO Molekül. Beim Vergleich, Theorie - Experiment, wurde eine unvollständige Polarisierung der Synchrotronstrahlung und eine geringfügige Brechung der austretenden Elektronen berücksichtigt.

Für das System CO/Pt(110) (2×1)p2mg ist die Winkelverteilung der Emission aus den 4σ und 5σ Orbitalen abhängig von der Orientierung des Vektorpotentials $\vec{A}$ in der Oberfläche. Detaillierte Berechnungen mit der Davenport-Theorie für gekippte CO Moleküle konnten die gemessenen Winkelverteilungen gut wiedergeben. Auf Grund dieser Übereinstimmung wurde ein neues Strukturmodell für CO auf Pt(110) vorgeschlagen: CO ist in alternierenden Reihen in $[001]$ Richtung um ca. 20° ($-5^\circ, +10^\circ$) gekippt. Dieses Modell schließt ein Strukturmodell von Hofmann et al. /15,16/ aus. Die Raumgruppensymmetrie unseres Modells ist p2mg, abweichend von der üblichen, aber falschen Bezeichnungsweise p1g1.

Für die ungeordnete Adsorption von CO auf Pt(110) wurde eine geringere Kippung der Molekülachse vorwiegend, aber nicht ausschließlich in $[001]$ Richtung beobachtet. In der ungeordneten Adsorption von CO auf Ni(110) ist CO im wesentlichen senkrecht orientiert.

Die Wirkungsquerschnitte für die Photoionisation der 5σ und 4σ Orbitale als Funktion der Photonenenergie ("shape-Resonanzen") zeigen in s-Polarisation nur für CO auf Pt(110) und $\vec{A} \parallel [001]$ eine starke Überhöhung in den Wirkungsquerschnitten bei $\hbar\omega = 32-33\text{eV}$ (4σ) und 34eV (5σ). Die deutlichen Unterschiede zwischen diesen Energien der Resonanzmaxima und Literaturdaten /17/ finden ihren Grund in den verschiedenen Meßprinzipien. Die hier erstmals durchgeführten winkelintegrierten Messungen geben verlässliche Daten, wenn sich die Winkelverteilungsmuster wie bei CO/Pt(110) stark mit der Photonenenergie ändern.

Für die Adsorbatsysteme mit geordneten Überstrukturen wurde die Dispersion der CO Niveaus gemessen und das 4σ Energieband mit einem "parametrisiertem tight-binding" Formalismus untersucht. Die Umkehrpunkte der Energiebänder in den zweidimensionalen Adsorbatbrillouin-zonen entsprechen den Symmetrien der angenommen Adsorptionsmodelle. Die 4σ Überlappmatrixelemente verringern sich stark mit zunehmendem CO Abstand ($\sim R^{-3}$) und sind weitgehend unabhängig vom Substrat. Durch die unterschiedliche 4σ Bandbreite in $[110]$ und $[001]$ Richtung auf Pt(110) wird ein Kippmodell für CO bevorzugt, das eine Abwinkelung des Moleküls über dem Pt Atom vorsieht.

InhaltsverzeichnisSeite

1. Einleitung	1
2. "Display-Type" Energieanalysator	4
2.1 Prinzip	4
2.2 Konzeption und Berechnung	8
2.2.1 Vorretardierungsstufe	8
2.2.2 Elliptischer Elektronenspiegel	9
2.2.3 Hochpaß und Mikrokanalplatten- anordnung	13
2.3 Konstruktion und Aufbau	16
2.3.1 Elliptischer Spiegel	16
2.3.2 Netze und übrige Komponenten	16
2.4 Eigenschaften	19
2.4.1 Energieauflösung	19
2.4.2 Winkelauflösung	21
2.5 Aufbau des Meßplatzes	22
2.6 Zusammenfassung der Analysatordaten	25
3. Winkelaufgelöste Photoemission	26
3.1 Photoemissionsprozeß	26
3.2 Energie- und Impulsbilanz	26
3.3 Intensität der Emission	30
4. Testmessungen am Schichtkristall GeS	33
4.1 Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven	33
4.2 Winkelverteilung der Intensität (ADP's)	40

5. CO Adsorption auf Ni(100), Ni(110), Pt(111) und Pt(110)	45
5.1 Experimentelles zur CO Adsorption	45
5.2 Energieniveaus der CO Orbitale	50
5.2.1 Bindungsenergie und Bindungscharakter	50
5.2.2 Energiedispersion	54
5.3 Messung und Auswertung der Winkelverteilungsmuster (ADP's)	59
5.3.1 Messung von ADP's	59
5.3.2 Korrektur der ADP's	60
5.3.3 ADP der Emission aus dem 4σ Orbital von CO/Ni(100)	63
5.3.4 Polardiagramme der Winkelverteilung	66
5.3.5 Vergleich von CO/Pt(111) und CO/Pt(110)	69
5.3.5.1 Emission aus dem 5σ Orbital	69
5.3.5.2 Emission aus dem 4σ Orbital	73
5.3.6 Ungeordnete Adsorption: CO/Pt(110)(1x1) und CO/Ni(110)(1x1)	77
5.4 "Shape"-Resonanzkurven	80
6. Diskussion und Ergebnisse	84
6.1 Winkelverteilungsmuster	84
6.1.1 Davenport-Theorie	84
6.1.2 CO/Ni(100)	86
6.1.3 CO/Pt(111) - CO/Pt(110)(2x1)p2mg: Kippmodell für CO	89
6.1.4 CO/Pt(110)(1x1) und CO/Ni(110)(1x1)	97
6.2 Strukturmodell für CO/Pt(110)(2x1)p2mg	100
6.3 "Shape"-Resonanz	104
6.4 Energiedispersion des 4σ Niveaus	109
Literaturverzeichnis	121
Zusammenfassung	I

1. Einleitung

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine der wichtigsten Untersuchungsmethoden in der Oberflächenphysik. Die mit Licht (UV bis weichen Röntgenbereich) angeregten Photoelektronen stammen aus den obersten Atomlagen, da die mittlere freie Weglänge für Elektronen mit kinetischen Energien von 20-200 eV in Festkörpern nur wenige Angström beträgt. In der Energie- und Winkelverteilung des Photostroms ist Information über Art und Umgebung der elektronischen Zustände, aus denen die Elektronen kommen, enthalten. Diese Zustände geben Aufschluß über Bindungsverhältnisse und die geometrische Anordnung im Bereich der Oberfläche.

Bestmögliche Information über die elektronischen Zustände erhält man, wenn sowohl die Energie und die Polarisation des anregenden Lichtes frei gewählt als auch die Energie und die Emissionswinkel der emittierten Elektronen beliebig selektiert werden können. Der Elektronenspin wird hier nicht betrachtet. Für die Anregung ist daher die Synchrotronstrahlung eine ideale Lichtquelle und für die Elektronenselektion werden im allgemeinen winkelauflösende Energieanalysatoren eingesetzt. Ein Analysator, der es gestattet alle Emissionswinkel innerhalb eines Akzeptanzkonus zu erfassen, wurde zum ersten Mal von Eastman et al. realisiert /1/. Damit wird nicht nur die Meßzeit im Vergleich zu konventionellen Analysatoren, die nur einen Emissionswinkel messen, drastisch vermindert, sondern auch die Möglichkeit eröffnet, bei festen kinetischen Energien die Intensität der Emission als Winkelverteilungsbilder zu beobachten. Ein Energieanalysator dieser Art, ein sog. "Display-Type" Analysator, wurde im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut und getestet./2,3/.

Die Adsorption von CO auf Übergangsmetallflächen ist mit vielen Methoden intensiv untersucht worden und dient als wichtiges System zum Verständnis der Chemisorption /4/. Die Photoemission aus den

CO Valenzorbitalen konnte wesentlich dazu beitragen, den Bindungscharakter und die Bindungsgeometrie der adsorbierten CO Moleküle aufzuklären /5/. Schlüsselexperimente dazu waren die Messung der Intensität der Photoemission als Funktion Polarwinkels und als Funktion der Photonenenergie am Adsorbatsystem CO/Ni(100). Dabei wurde gezeigt, daß die Molekülachse des CO senkrecht zur Oberfläche orientiert ist und das C Atom zum Metall gerichtet ist /6,7/. Diese Adsorptionsgeometrie ist bei vielen dichtgepackten Oberflächen beobachtet worden.

Ausnahmen von der senkrechten Orientierung der CO Molekülachse gibt es bei höher indizierten Flächen, die eine sehr lockere Atompackung aufweisen, und bei inhomogenen Oberflächen (Verbindungen oder "Co-Adsorption" von Na). Zwei Methoden werden angewendet, um eine schräge Orientierung der CO Achse festzustellen:

- Mit Elektronen stimulierter Desorption (ESDIAD) wurden bei Pd(210) /8/ und bei einer Ru(001) Fläche, die leicht mit Na bedeckt war /9/, eine Ionendesorptionsrichtung außerhalb der Probennormalen beobachtet.
- Mit Photoemission unter Verwendung von polarisierter HeII (40.8eV) Resonanzstrahlung wurden bei Cu(311) /10/, Pt(321) /11/ und ZnO(0001) /12/ die Intensität der Emission aus dem $4\sigma^*$ CO Orbital (bei der Adsorption relativ ungestört) als Funktion des Polarwinkels gemessen. Diese Polarwinkelverteilungen der Intensität wurden mit Rechnungen für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation für ein freies und orientiertes CO Molekül /13/ verglichen und so auf eine geneigte CO Adsorptionsgeometrie geschlossen.

Für CO auf Pt(110) gibt es eine interessante Überstruktur, die durch eine Gleitspiegellinie charakterisiert ist /14/. Für dieses System wurde ebenfalls mit Photoemission unter Verwendung unpolarisierter HeII Strahlung eine gekippte Orientierung der CO Achse festgestellt/15/. Ein Ziel dieser Arbeit war es, diese Aussage zu überprüfen und das hochgeordnete Adsorptionssystem weitergehend zu untersuchen.

Rechnungen zum differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation der äußeren CO Orbitale zeigen eine starke Variation mit dem Polar- und Azimutalwinkel der Emission abhängig von der Photonenenergie und der Polarisation /13/. Der "Display-Type" Analysator gibt die Möglichkeit, diese Winkelverteilungsmuster der Emission aus den CO Orbitalen erstmals zweidimensional darzustellen. Aus den Winkelverteilungsmustern sollte es möglich sein, die Orientierung der CO Achse zu bestimmen. Um die Abhängigkeit der Emission von der Photonenenergie und der Polarisation zu beobachten, wurden die Messungen mit der Synchrotronstrahlung von BESSY durchgeführt. An dem gut bekannten System CO/Ni(100) konnten die Winkelverteilungsmuster der Emission aus den CO Orbitalen beobachtet und mit Rechnungen/13/ interpretiert werden. Mit der daraus gewonnenen Sicherheit wurden die Systeme CO/Pt(111) und CO/Pt(110) untersucht und eine schräge Orientierung der CO Achse auf Pt(110) gefunden. Das Strukturmodell für dieses System /15/ mußte revidiert werden.

Die Eigenschaft der Durchstimbarkeit der Synchrotronstrahlung erlaubte es, resonanzartige Überhöhungen im Anregungswirkungsquerschnitt als Funktion der Photonenenergie ("shape-Resonanzen") im Zusammenhang mit der gekippten Orientierung von CO auf Pt(110) zu untersuchen.

Bei einer dichtgepackten CO Adsorptionsschicht überlappen sich die Wellenfunktionen der äußeren CO Orbitale und bewirken eine Dispersion der Energieniveaus. Es entstehen Energiebänder. Sie wurden bei den drei untersuchten Systemen CO/Ni(100), CO/Pt(111) und CO/Pt(110) gemessen und die 46 Dispersion an Hand der Strukturmodelle und anderer Literaturdaten genauer analysiert.

2. "Display-Type" Energieanalysator

Das Kernstück der Meßanordnung bildet der Energieanalysator für Photoelektronen, der in der Literatur auch als EMDA (ellipsoidal mirror display-type analyser) bezeichnet wird. Er wurde in enger Anlehnung an die Konzeption seines Vorgängers von Eastman et al. /1/ gebaut. Durch die Berechnung der Elektronenoptik konnten die Abbildungseigenschaften jedoch optimiert werden.

2.1 Prinzip

Der "Display-Type" Analysator ist ein nichtdispersiver Energieanalysator, der die Energieselektion durch eine Kombination eines Hoch- und Tiefpaßfilters erzielt. Dieses Prinzip wurde von Lee vorgeschlagen und realisiert /18/. Er benützte zwei kugelförmige symmetrische Verzögerungsfelder, wobei das erste als Elektronenreflexionsspiegel (Tiefpaß) und das zweite als Transmissionsfilter (Hochpaß) diente. Der Elektronenspiegel reflektiert Elektronen mit kleineren kinetischen Energien als eine Grenzenergie $E_r = -eV_r$ (V_r Verzögerungsspannung) und das Transmissionsfilter läßt Elektronen mit größeren Energien als einer Schwellenergie E_s passieren. Die Kombination dieser beiden Filter bildet einen Bandpaß mit einem einstellbaren Energiefenster $\Delta E = E_r - E_s$. Die Hauptschwierigkeit bei der Verwirklichung dieses Prinzips liegt darin, daß beim sphärischen Elektronenspiegel Quell- und Bildpunkt im Mittelpunkt der Kugel zusammenfallen. Eastman et al. /1/ haben diese Schwierigkeit überwunden und den sphärischen Spiegel durch ein Rotationsellipsoid ersetzt. Dabei werden Quell- und Bildpunkt der Elektronen räumlich getrennt und liegen nahe bei den Brennpunkten des Rotationsellipsoids. In Abb. 1 ist eine Aufsicht auf den Analysator gezeichnet. Das Licht trifft unter einem Winkel von 38° unterhalb der Zeichenebene durch Löcher im elliptischen Spiegel und den Netzen $G_1 - G_3$ auf die Probe. Die ausgelösten Photoelektronen werden in der Vor-

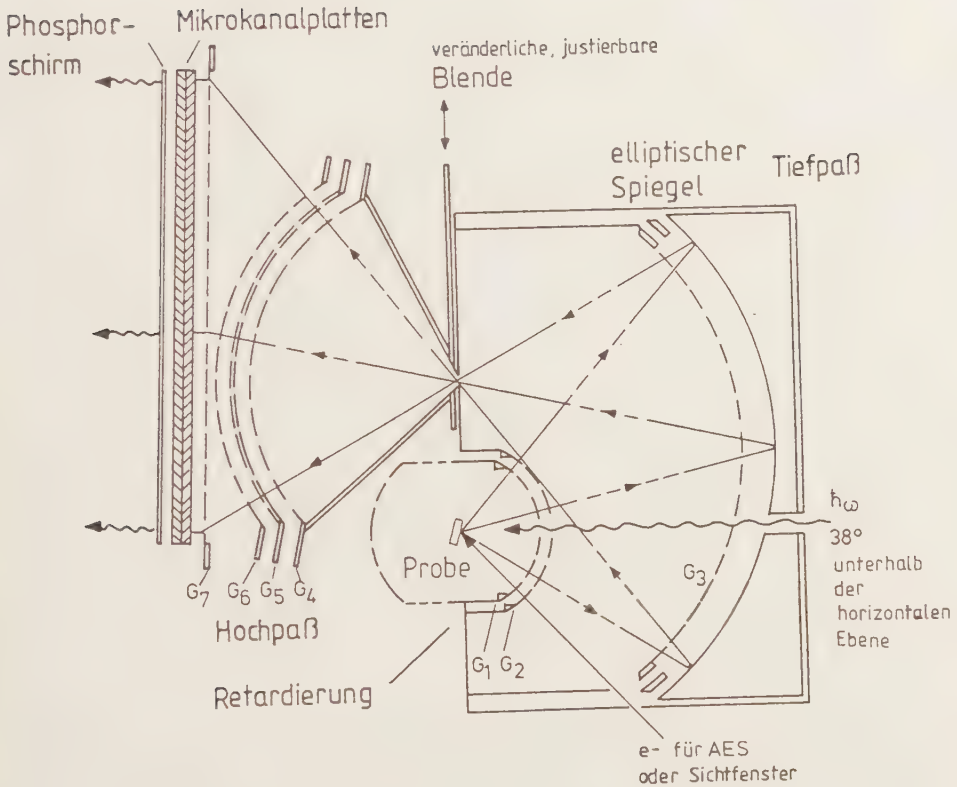


Abb. 1 Konstruktion des "Display-Type" Analysators (Aufsicht)
 Vorretardierungsstufe: sphärische Netze G_1, G_2
 Tiefpaß: rotationselliptischer Spiegel und Netz G_3
 Hochpaß: sphärische Netze G_4, G_5, G_6
 zwei-stufige Mikrokanalplatten und Phosphorschirm

Potentiale: $U_{\text{Probe}} = U_1 - \Delta\phi$ (Austrittsarbeitsdifferenz zwischen Probe und G_1)

$$U_2 = U_3 = U_6 = U_7 = 0$$

$$U_{\text{Spiegel}} \approx -E_F/e, \quad U_5 = -E_s/e$$

U_{Probe} und U_1 werden parallel variiert

retardierungsstufe durch die sphärischen Netze G_1, G_2 auf eine konstante Paßenergie E_p verzögert (oder beschleunigt) und fliegen in einem feldfreien Raum zum elliptischen Netz G_3 . Zwischen G_3 und dem elliptischen Spiegel fühlen sie ein Verzögerungspotential und bewegen sich auf einer parabelähnlichen Bahn, deren Scheitelpunkt für Elektronen mit der richtigen Energie $E=E_p$ knapp vor der Spiegeloberfläche ist. Sie werden anschließend auf einen Punkt nahe des optischen Fokusses des elliptischen Spiegels fokussiert. Elektronen mit einer größeren Energie treffen auf die Spiegeloberfläche und werden absorbiert oder gestreut (siehe Kap. 2.2.2.). Damit wird der Elektronenspiegel zu einem Tiefpaß. Das folgende Hochpaßfilter hat drei sphärische Netze $G_4 - G_6$, deren Mittelpunkt der Elektronenfokus ist. Bei G_5 werden die Elektronen mit der Energie $E=E_p$ auf fast verschwindende Energie verzögert und die langsameren reflektiert. Nach Passieren des Hochpasses fliegen die selektierten Elektronen durch feldfreien Raum und werden vom ebenen Netz G_7 auf die Mikrokanalplatten beschleunigt. Dort werden sie verstärkt ($\sim 10^6$) und am Phosphorschirm in Photonen umgewandelt. Es entsteht so ein Bild der Winkelverteilung der Photoemission von der Probe.

Durch Variation der Spannung an der Probe und am Netz G_1 wird die Energie der Elektronen verändert und die gleichzeitige Messung aller winkelaufgelösten Photoelektronenspektren innerhalb des Akzeptanzkonus des Analysators in einem Energiedurchlauf ermöglicht. Um diesen Vorteil voll nützen zu können, muß ein zweidimensionales Bildverarbeitungssystem die Intensitätsverteilung (Helligkeit) am Phosphorschirm als Funktion der Energie der Photoelektronen messen. Der Aufbau dieses Teils der Meßanordnung wurde von R.D. Schnell durchgeführt und beschrieben /3/. In Abb.2 sind die wesentlichen Komponenten (Stand 1983) skizziert.

Wird der Analysator im winkelintegrierten Modus betrieben, so wird auf Grund des großen Akzeptanzbereichs über viele Emissionsrichtungen integriert. Man erhält in diesem Modus eine hohe Zählrate und kommt im Vergleich zu anderen Analysatoren einer "echten Winkelintegration" am nächsten.

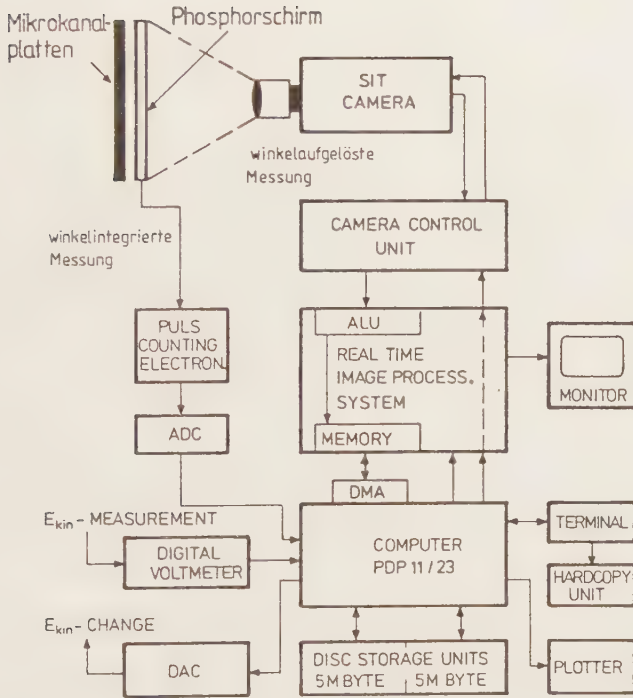


Abb. 2 Blockdiagramm des Bildverarbeitungssystems, der Zählelektronik und der Spannungsansteuerung:

Aufnahme der Winkelverteilungsmuster der Photoemission als Helligkeitsverteilung auf dem Phosphorschirm mit einer Präzisions SIT Videokamera; Digitalisierung der Bilder in Echtzeit (25 Hz) zu 256x256 Bildpunkten (Pixels) mit einer 8 Bit Graustufen-Rasterung (256 Stufen) im Bildspeicher.

Die Bildintegration erfolgt in 3 Stufen:

- a) Analoge Integration in der Kamera durch verzögerte Aus-tastung ("Blanking")
- b) Digitale Addition im Bildspeicher in Echtzeit (bis 8 Bit)
- c) Digitale Addition im Mikrocomputer PDP11/23

Die Bilder werden über DMA in den Mikrocomputer eingelesen und die Pixelzahl auf ein 64x64 Array verringert. Die auf-integrierten Winkelverteilungsbilder werden anschließend auf wechselbare Magnetplatten abgespeichert (5M Byte). Neuerdings wird als Endspeicher auch ein Magnetband ein-gesetzt.

2.2 Konzeption und Berechnung

2.2.1 Vorretardierungsstufe

Während eines Energiedurchlaufs haben die selektierten Elektronen eine konstante Paßenergie im Analysator. Dazu wird die Spannung an der Probe und am Netz G_1 parallel variiert. Um Austrittsunterschiede zwischen Probe und G_1 auszugleichen und einen feldfreien Driftraum zu erzeugen, wird eine wählbare Spannungsdifferenz zwischen beiden angelegt. Netz G_2 und das elliptische Netz G_3 liegen auf Massepotential. Da die Elektronen auf eine geringere (oder höhere) Energie, die Paßenergie, gebracht werden, wirken die sphärischen Netze G_1, G_2 als Elektronenlinse und verbreitern (verringern) die endliche Quellgröße r_s der Emission von der Probe. Werden Elektronen der Energie E auf die Paßenergie E_p gebracht, ist die scheinbare Quellgröße r' nach der Vorretardierungsstufe durch

$$r' = r_s \left(\frac{E}{E_p} \right)^{1/2} \quad r', r_s \ll R_1, R_2 \quad (2.1)$$

gegeben. Der Lichtfleck der He-Entladungslampe hat auf der Probe einen Durchmesser von ca. 2mm und die höchsten kinetischen Elektronenenergien liegen bei ca. 35eV (HeII, $h\nu = 40.8\text{eV}$). Bei Verwendung von Synchrotronstrahlung können die Energien einige hundert eV betragen; allerdings kann die Strahlung gut fokussiert werden. Für einen realistischen Wert der Paßenergie von 10eV kann sich die scheinbare Quellgröße r' der Elektronen bis auf 3 - 3.5mm vergrößern. Dieser Wert wurde für die Berechnungen der Spiegelparameter zugrunde gelegt.

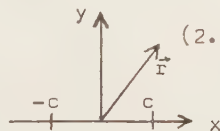
Die Äquipotentialflächen an den Netzen sind durch die Maschenöffnungen (Durchmesser d) gestört. Dadurch entsteht eine Linsenwirkung (Calbick-Linse), die eine Winkelabweichung $\Delta\alpha \approx d/80$ bewirkt (D = Abstand der Netze) /18, 19 Seite 415/. Die Maschenweite und die Radien der Netze wurden so gewählt (Kap.2.3.2), daß die Winkelabweichung 0.5° nicht übersteigt.

2.2.2 Elliptischer Elektronenspiegel

Der Elektronenspiegel besteht aus einer glatten Spiegelfläche und einem Netz G_3 , die beide Segmente von zwei Rotationsellipsoiden sind. Das Netz ist in einem bestimmten Abstand innerhalb des Spiegels befestigt. Die Abbildungseigenschaften des Elektronenspiegels hängen von der Exzentrizität der beiden Ellipsoide und ihrem Abstand ab. Um die günstigsten Parameter zu finden wurde ein "ray-tracing" Programm geschrieben und die Fokussierungseigenschaften untersucht.

Die Äquipotentialflächen einer Ladung q , die auf einer Strecke von c bis $-c$ verteilt ist, sind konfokale Ellipsoide (Brennpunkte $c, -c$) parametrisiert durch die großen Halbachsen a (siehe z.B. /20/).

$$\varphi(a) = \frac{q}{2c} \ln \frac{a+c}{a-c} \quad (2.2)$$

$$a = 1/2 \left(\sqrt{(x+c)^2 + y^2} + \sqrt{(x-c)^2 + y^2} \right)$$


Für einen konfokalen Elektronenspiegel (G_3 und äußer Spiegel konfokale Ellipsoide), bei dem das Netz G_3 auf Nullpotential und der Spiegel auf einer Gegenspannung $-U$ liegt, erhält man für das Potential:

$$\varphi(a) = \frac{-U}{\ln \frac{a_0+c}{a_0-c} - \ln \frac{a_1+c}{a_1-c}} \left[\ln \frac{a+c}{a-c} - \ln \frac{a_1+c}{a_1-c} \right] \quad (2.3)$$

$a_1(a_0)$ große Halbachse des Rotationsellipsoids des Netzes (Spiegel) Das elektrische Feld erhält man durch Differentiation von (2.3). Die Bahn des Elektrons ist durch die Lösung der Bewegungsgleichung

$$m \ddot{\vec{r}} = e \vec{E}(\vec{r}) \quad (2.4)$$

gegeben. Mit einem Tischrechner wurde eine iterative Näherungslösung durchgeführt, bei der das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r})$ an einem Punkt $\vec{r}$ berechnet wurde. Für ein kleines Zeitintervall wurde eine konstante Beschleunigung angenommen und ein neuer Punkt $\vec{r}'$ berechnet:

$$\vec{r}(t') = \vec{r}(t) + \vec{v}(\vec{r}) \cdot (t-t') + e/2m \cdot \vec{E}(\vec{r}) \cdot (t-t')^2 \quad (2.5)$$

Für ein schwach veränderliches Feld, wie in diesem Fall, und bei genügend kleiner Schrittweite wurde eine ausreichend Genauigkeit erzielt (unter 1% Veränderung bei Erhöhung der Schrittzahl von 3000 auf 6000).

Die Variation der Ellipsenparameter zeigt folgende Ergebnisse:

- i. Eine Verringerung der Exzentrizität (c/a) führt zu einer verbesserten Fokussierung und zu einer höheren Energieauflösung (bedingt durch eine geringere Variation des Einfallswinkels auf den elliptischen Spiegel; siehe auch Kap. 2.4.1).
- ii. Eine Verkleinerung des Abstands d zwischen Netz G_3 und äußerem Spiegel ($d = a_0 - a_1$) führt zu einer Verbesserung der Fokussierung der Elektronen.

Konstruktive Gegebenheiten stehen jedoch beiden Forderungen entgegen: Bei einer möglichst kompakten Anordnung (geringes a) soll der Abstand zwischen den zwei Brennpunkten möglichst groß sein (großer Platz bei der Probe!). Der Abstand d zwischen G_3 und Spiegel sollte ebenfalls groß sein, damit Formabweichungen des Netzes und die Maschenweite weniger Einfluß auf das Potential vor dem Spiegel haben. Die Entfernung des Umkehrpunkts (Scheitelpunkt) der Elektronen vor dem Spiegel vergrößert sich ebenfalls mit steigendem Abstand d , so daß sich Rauigkeiten auf der Spiegeloberfläche weniger stark auf die Abschneidekante auswirken können.

Die Fokussierungseigenschaften des Elektronenspiegels mit konfokalen Ellipsen sind unabhängig von obigen Parametern ungünstig. Strahlenbündel, ausgehend von der Rotationsachse, mit einer Fleckgröße von 3mm um c werden außerhalb der Rotationsachse auf einer schrägen Fokallinie abgebildet. Dies erzeugt bei einem räumlichen Rotationsellipsoid ein Auffächern der Bildpunkte außerhalb der Achse und führt zu einer Vergrößerung und unscharfen Abbildung der Quelle.

Eine Verbesserung der Fokussierung kann durch nicht konfokale Rotationsellipsoide erreicht werden. Da das elektrische Feld zwischen zwei nicht konfokalen Ellipsen nicht direkt berechnet werden konnte, wurde als Näherung angenommen, daß im Zwischengebiet die ellipti-

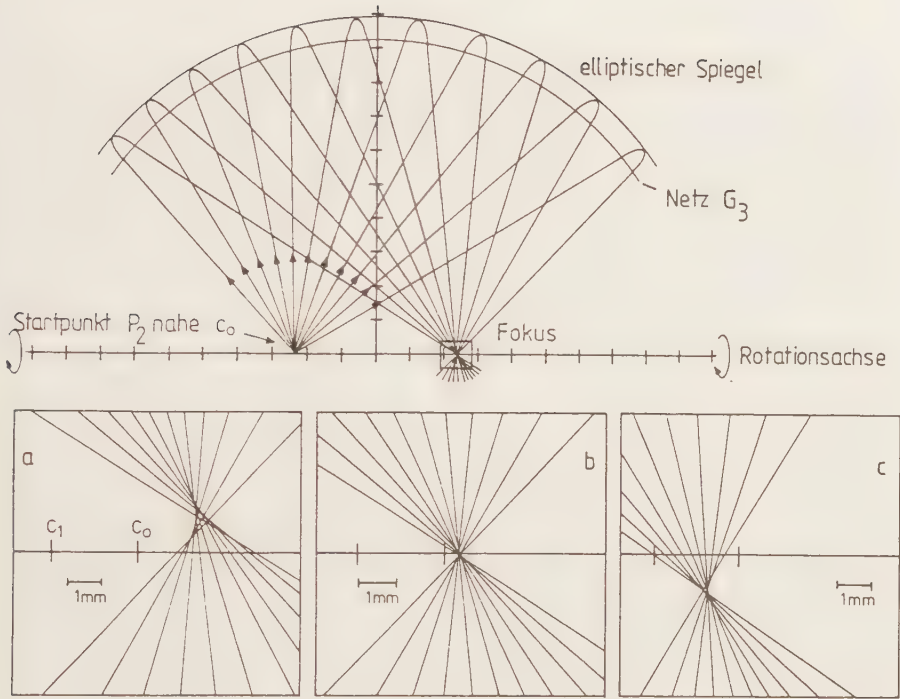


Abb. 3 Berechnete Elektronenbahnen im elektrischen Feld des elliptischen Spiegels; c_0 und c_1 Brennpunkte des äußeren und inneren Ellipsoids (nicht konfokal); a, b und c sind Vergrößerungen des Fokusgebiets. b) Startpunkt P_2 0.43mm links von c_0 , a) Startpunkt P_1 1.5mm links von P_2 , c) Startpunkt P_3 1.5mm rechts von P_2 .

schen Äquipotentiallinien des inneren Ellipsoids (Netz) linear in die des äußeren (Spiegel) übergehen. Wird der halbe Abstand der Brennpunkte des Netzes (c_1) kleiner als der des Spiegels (c_0) gewählt, wandern die Foki zur Rotationsachse. In Abb.3 ist die günstigste Abbildungsgeometrie dargestellt. Die Foki der Startpunkte P_2 (nahe bei c_0), P_1 (1.5mm links von P_2) und P_3 (1.5mm rechts von P_2) sind in Abb.3 b, a, c vergrößert dargestellt. Sie liegen symmetrisch um die Rotationsachse. P_2 wird sehr gut auf die Achse fokussiert. Da die

Ebene der Foki gegenüber der Rotationsachse geneigt ist, muß die Aperturblende ungefähr 1.8 mal größer als die scheinbare Quellgröße r' sein. Für typische Durchmesser von 1 - 3mm können daher Blenden von 2 - 5.5mm benützt werden. In der Diplomarbeit von R.D. Schnell /21/ wurde die Breite des Bildpunktes von Elektronen, die mit der He-Lampe ausgelöst wurden, gemessen. In Übereinstimmung mit der Rechnung wurde die Breite der gefundenen Gaußverteilung zu 2.3mm (FWHM) bestimmt ($r_s \approx 2\text{mm}$, $E \approx 15\text{eV}$, $E_p = 40\text{eV}$, $\rightarrow r' \approx 1.2\text{mm} \rightarrow \text{Bildgröße} \approx 2.2\text{mm}$)

Die gewählten Maße der beiden Ellipsoide sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Maße des Elektronenspiegels

	innerer Rotations- ellipsoid (Netz G_3)	äußerer Rotations- ellipsoid (Spiegel)
große Hauptachse a	94mm	104mm
kleine Hauptachse b	91.67mm	99.3mm
Brennpunktabstand 2c	41.62mm	46.63mm
Exzentrizität e	0.221	0.224

Elektronen mit genügender Energie zur Überwindung des Gegenfeldes treffen auf die Spiegelfläche und werden absorbiert oder gestreut. Da eine vollständige Absorption nicht auftritt, muß abgeschätzt werden, wie sich die gestreuten Elektronen auf das Reflexionsfilter auswirken. Für folgende Überlegung sei die Abschnidekante des Hochpasses gleich der des Tiefpasses (E_0). Elektronen der Energie $E > E_0$ treffen auf die Spiegelfläche und werden zum Teil gestreut. Sie spüren ein beschleunigendes Feld zwischen Spiegelfläche und Netz und werden abhängig von ihrer Energie E' mehr oder weniger stark in Richtung des Zentrums des Ellipsoids abgelenkt. Einige können durch die Austrittsblende fliegen und werden vom Hochpaß abgehalten, wenn ihre Energie $E' < E_0$ ist. Für $E' > E_0$ treffen sie aber auf die Mikrokanalplatten. Der Anteil der gestreuten Elektronen (er ist energieabhängig), der die Austrittsblende passieren kann, ist für das elliptische Reflexionsfilter äußerst schwierig zu berechnen. Lee

hat diese Rechnungen für den einfachen Fall des sphärischen Elektronenspiegels durchgeführt /18/. Für nicht zu große Exzentrizitäten ist zu erwarten, daß das Ergebnis auch die richtige Größenordnung für den elliptischen Spiegel liefert. Lee erhält für den Reflexionsfaktor:

$$R(E') = k \frac{E_0}{E' - E_0} \frac{r_0^2}{2R^2}, \quad E' > E_0 \quad (2.6)$$

mit k Anteil der gestreuten Elektronen (relativ zu den einfallenden)

r_0 Radius der Blende

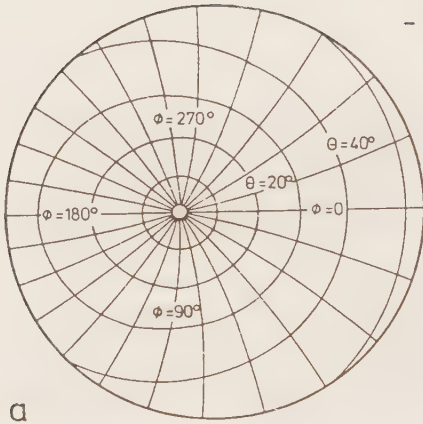
R Radius des Elektronenspiegels

Für den ungünstigsten Fall ($k=1$) erhalten wir mit einer Blende von $r_0=2\text{mm}$, einem mittlerem "Radius" des Spiegels $R=100\text{mm}$ und einer Abschneideenergie von $E_0=10\text{eV}$ Werte für $R(E')$ von $4 \cdot 10^{-3}$ ($E'=10.5\text{eV}$) und $1.3 \cdot 10^{-4}$ ($E'=25\text{eV}$). Damit ist gezeigt, daß das Reflexionsfilter wirksam ist, selbst wenn die meisten Elektronen gestreut werden. Es muß aber mit einem energieabhängigem Untergrund gerechnet werden. Dies wurde auch im Experiment beobachtet.

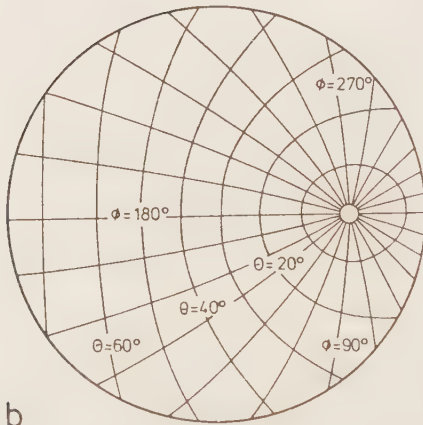
2.2.3 Hochpaß und Mikrokanalplattenanordnung

Der Hochpaß besteht aus einer Kombination von vier sphärischen Netzen G_4, G_5, G_6 , wobei G_5 ein Doppelnetz mit 1mm Abstand ist. G_4 und G_6 liegen auf Nullpotential (Masse) und an G_5 wird die Retardierungsspannung $U_5 = -E_s/e$ angelegt. Da die Schwellenenergie geringfügig kleiner als die Paßenergie ist, werden die selektierten Elektronen das Netz G_5 mit einer Energie von fast 0 eV passieren. Sie reagieren in diesem Bereich empfindlich auf die Potentialstörungen durch die Gittermaschen. Um ein möglichst homogenes Potential zu erhalten und den Durchgriff zu minimalisieren, wurde G_5 als Doppelnetz ausgelegt. Der Abstand ist doppelt so groß wie die Maschenweite. Die Netzhadien R_4-R_6 wurden außerdem so gewählt, daß ein gleich starkes elektrisches Feld auf beiden Seiten des Doppelnetzes entsteht (Kugelkondensator).

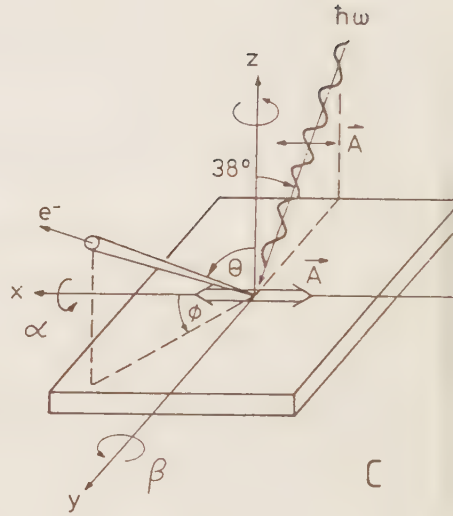
$$R_5 = \frac{2R_4 R_6}{R_4 + R_6}$$



a



b



c

- Abb. 4 Zuordnung der Emissionswinkel von der Probe zu den entsprechenden Bildpunkten auf dem Phosphorschirm.
- (θ, ϕ) Netz für die "Normalstellung" der Probe ($\alpha = \beta = 0^\circ$)
 - (θ, ϕ) Netz für eine gedrehte Probe ($\alpha = 0^\circ$, $\beta = 40^\circ$)
 - Koordinatensystem für die Probedrehungen. In der gezeigten "Normalstellung" liegt der $\vec{A}$ -Vektor von horizontal polarisierter Strahlung (z.B. Synchrotronstrahlung) in der Probenfläche (s-Polarisation).

Die Elektronen werden zum Netz G_6 wieder auf E_p beschleunigt, fliegen durch feldfreien Raum zum ebenen Netz G_7 und treffen mit ca. 400 eV auf die Mikrokanalplatten. Dort entsteht ein Bild der Winkelverteilung der Emission von der Probe. Durch das Rotationsellipsoid

entsteht aber eine Verzerrung der Abbildung, die durch eine Verkipfung der Mikrokanalplatten um den Mittelpunktstrahl des Emissionskonus etwas verringert werden kann. Die berechneten Elektronenstrahlen aus dem "ray-tracing" Programm wurden benützt, um die Verkipfung auf 14.1° festzulegen. Außerdem konnte eine analytische Funktion abgeleitet werden, die die Zuordnung der Emissionswinkel θ (Polarwinkel) und ϕ (Azimutalwinkel) der Elektronen zu den entsprechenden Bildorten (x,y) auf der Mikrokanalplatte bei einer bestimmten Probenstellung (α, β) beschreibt: $(x,y) = f_{\alpha,\beta}(\theta, \phi)$

Die Funktion f setzt sich aus einer Winkeltransformation $(\theta, \phi) \rightarrow (\theta', \phi')$

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = I_{90^\circ - \beta} \cdot I_\alpha \cdot \begin{pmatrix} \sin\theta \cdot \cos\phi \\ \sin\theta \cdot \sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix}; \quad I_\alpha = \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 & \sin\alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha & 0 & \cos\alpha \end{pmatrix}$$

$$I_{90^\circ - \beta} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(90^\circ - \beta) & \sin(90^\circ - \beta) \\ 0 & -\sin(90^\circ - \beta) & \cos(90^\circ - \beta) \end{pmatrix}$$

$$\theta' = \arctan((x_1^2 + x_2^2)^{1/2} / x_3)$$

$$\phi' = \arctan(x_2 / x_1) \quad ; \quad \text{für } \theta', \phi' < 0 \quad \text{gilt} \quad \theta', \phi' \rightarrow \theta', \phi' + 180^\circ$$

und einer Abbildung durch den ellipsoiden Spiegel zusammen:

$$\begin{aligned} x &= \frac{a}{\sin\phi'} + 15.32 \\ y &= (0.0331 \cdot a - 59.2) \cdot \cot\phi' \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\text{mit } a = 15.32 - 61 \cdot \cot(\theta' + 8.8^\circ) \quad ,$$

Abb.4a,b zeigen das (θ, ϕ) Netz der Emissionswinkel für zwei verschiedene Probenstellungen. In der "Normalstellung" liegt die Rotationsachse des Ellipsoids in der Probenoberfläche. In der Abb.4c, die die Probengeometrie zeigt, ist dies die x-Achse. Das entsprechende (θ, ϕ) Netz ist in Abb.4a dargestellt. Durch eine Drehung der Probe um die x-Achse (Winkel α) oder um die y-Achse (Winkel β) wandern die Bildpunkte (x,y) der Emissionswinkel auf dem Phosphorschirm. Abb.4b zeigt das (θ, ϕ) Netz für die Drehung $\alpha = 0^\circ$, $\beta = 40^\circ$. Eine experimentelle Verifikation der berechneten Abbildungsfunktion f wird in Kapitel 4 beschrieben.

2.3 Konstruktion und Aufbau

2.3.1 Elliptischer Spiegel

Aus einem vollen Aluminiumzylinder wurde in der Institutswerkstatt die Rohform des Rotationsellipsoids nach ca. 1700 berechneten (z,r) Werten ausgedreht. Nach Halbierung des Ellipsoids wurde die Spiegelfläche glatt poliert und die Abbildungseigenschaften mit einem Justierlaser optisch kontrolliert. Dabei wurde Streulicht aus einem Brennpunkt in den anderen fokussiert. Im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\sim 0.5\text{mm}$) stimmten die Lagen der Foki mit den berechneten überein.

Die Spiegeloberfläche sollte folgende Eigenschaften besitzen:

- optisch matt, um wenig Streulicht in die Austrittsblende zu fokussieren.
- geringe Sekundärelektronenausbeute und Reflexionswahrscheinlichkeit
- homogene Austrittsarbeit über die Spiegeloberfläche

Ein Überzug, der die Forderungen erfüllt, ist Graphit (siehe /19/ Seite 428). Mit einer kommerziell erhältlichen Spraydose (Elektronik Fachhandel) wurde eine dünne Graphitschicht homogen auf die polierte Oberfläche aufgesprüht.

2.3.2 Netze und übrige Komponenten

Die Netze bestehen aus V2A-Stahl und haben eine Drahtstärke von $25\mu\text{m}$ bei einer Maschenzahl von $4/\text{mm}$ (G_1, G_2) bzw. $2/\text{mm}$ (G_3-G_7). Um ihnen die gewünschte Form bei hoher Steifheit und möglichst großer Transparenz zu geben, wurde folgendes Verfahren angewendet: Entsprechend den Radien für die sphärischen Netze wurden Halbkugeln und für das Netz G_3 ein Rotationsellipsoid-Segment aus Vinidur gefertigt. Über diese Formen wurden die Netze gelegt und unter Spannung an ihre Halter gepunktet. In diesen "Netzpressen" wurden

sie dann um ca. $1/3$ ihrer Drahtstärke elektrochemisch abgeätzt und anschließend in einem Galvanisierbad auf ihre ursprüngliche Drahtstärke verchromt. Die Drähte verbinden sich dabei an ihren Berührungspunkten und geben den Netzen so eine hohe Steifheit unter Beibehaltung ihrer Transparenz. Die Abweichung von der Form sind bei den sphärischen Netzen nur ca. 0.1mm und bei dem großen elliptischen Netz bis zu 0.3mm.

Die Zusammensetzung der Bäder ist:

Elektropolieren: 125ml H_2SO_4
620ml Orthophosphorsäure
225ml H_2O
8-15 Volt, Kathode: Kupfer
8-22 A/dm²
T $\approx$ 80°C

Hartverchromung: 250g/l Chromsäureanhydrid
0.6% H_2SO_4
1.6% Hexafluorkieselsäure
40-60 A/dm², Anode: Blei
T = 50°-55°C
20-40 μ m Auftragung pro Stunde

Damit die Strahlung durch den Analysator ungehindert auf die Probe fallen kann, wurden entsprechende Löcher in die Netze G_1 - G_3 geschnitten. Für die elektrisch isolierende Befestigung der einzelnen Komponenten sind spezielle Isolatoren aus Macor bzw. aus gebranntem Stenon in der Werkstatt angefertigt worden.

Vier verschiedene Aperturblenden mit Durchmessern von 2,3,4 und 6mm stehen zur Verfügung. Da sie während des Betriebs wechselbar sind, können sie den experimentellen Erfordernissen wie z.B. hohe Zählrate oder hohe Winkelauflösung angepaßt werden.

Entscheidend für die Funktionsfähigkeit des Analysators ist, daß Probe und Licht genau auf den berechneten Brennpunkt des Elektronenspiegels justiert werden können. Die Halter für das Netz G_1 sind

daher mit zwei gegenüberliegenden Löchern ausgestattet, in der die Rotationsachse des Ellipsoids liegt. Mit einer zusätzlichen Markierung senkrecht dazu läßt sich die Probe auf $\sim 0.5\text{mm}$ schnell von außen optisch einjustieren.

Folgende Zusammenstellung gibt alle wesentlichen Maße und Eigenschaften der Komponenten wieder:

1. Elektronenspiegel: siehe Tab. 1

2. Netze:	Netz	G ₁	G ₂	G ₃	G ₄	G ₅ , G ₅	G ₆	G ₇
	Radius(mm)	24.5	28	Tab.1	41	47.5, 48.5	57.8	eben
	Maschenzahl pro mm	4	4	2	2	2	2	2
	Transparenz	80%	80%	88%	90%	90%	90%	90%

Gesamttransparenz der Netze: ca.30% (9 Durchläufe, G₃ zweimal)

3. Mikrokanalplatten:

Herstellerfirma: Galileo (USA)

nutzbare Fläche: $\phi = 119.5\text{mm}$, Poren $25\mu\text{m}$

zwei-stufig; Verstärkung 10^6-10^7

Phosphorschirm: Mischung aus P20 und P47 (lang- und kurzlebig)

4. Aperturblenden: 2,3,4 und 6mm; von außen wechselbar

5. nutzbarer Emissionswinkelkonus (Akzeptanzkonus): $88^\circ \hat{=} 1.76 \text{ str}$

2.4 Eigenschaften

2.4.1 Energieauflösung

Durch eine Vergrößerung oder Verringerung der Breite des Bandpasses $\Delta E = E_R - E_S$ kann die Energieauflösung den experimentellen Erfordernissen angepaßt werden. Es sollen nun die begrenzenden Faktoren für die Energieauflösung betrachtet werden:

- Die Grenzenergie für Reflexion im Elektronenspiegel variiert auf Grund des, sich über die Ellipsoidfläche ändernden Einfallswinkels γ ($E_R(\gamma)$).
- Durch die endliche Quellgröße wird die Energie der Elektronen in der Vorretardierungsstufe verbreitert.
- Die Abschneideenergie E_S im Hochpaß wird durch die endliche Blendengröße unscharf.
- Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit des Spiegels und der Netze begrenzen die Energieselektion.

Die Energieverbreiterungen durch die endliche Quellgröße r_s und Blendengröße r_a sind bei einem Netradius R und einer Paßenergie E_p durch

$$\delta E_1 = E_p \left(\frac{r}{R} \right)^2 \quad r \ll R \quad (2.8)$$

gegeben. Für realistische Quell- und Blendenradien (Kap.2.2) erhält man für die Energieverbreiterung an der Vorretardierungsstufe und am Hochpaß jeweils den geringen Wert $\delta E_1 \approx E_p \cdot 10^{-3}$.

Der entscheidende Faktor ist die Variation der Grenzenergie E_R mit dem Einfallswinkel γ der Elektronen auf den elliptischen Spiegel. In der parallelen Plattenkondensatornäherung wächst die Grenzenergie mit γ entsprechend $-eU_R/(\cos \gamma)^2$. Die Energieverbreiterung ist damit:

$$\delta E_2(\Omega) = -eU_R((\cos \gamma_{\min})^{-2} - (\cos \gamma_{\max})^{-2}) \quad (2.9)$$

Ω = erfaßter Raumwinkelbereich

(Die, mit dem richtigen Potential aus Kap.2.2.2 berechneten Grenzenergien, stimmen gut mit obiger Formel überein.)

Benützt man den gesamten Akzeptanzkonus des Analysators, so ist mit der gegebenen Exzentrizität (Tab.1) der maximale Einfallswinkel $\gamma_{\max} = 13.2^\circ$ (in der Mittellinie im Zentrum des Ellipsoids) und der minimale $\gamma_{\min} = 9.5^\circ$ (am Rand zur Rotationsachse). In diesem Modus, in dem vollständige Bilder gemessen werden können, ist die Energieverbreiterung:

$$\delta E_2 \approx E_F \cdot 0.026$$

Verkleinert man die Bandbreite, so werden nur die, bei der Mittellinie reflektierten Elektronen durchgelassen, und die Energieverbreiterung verringert sich entsprechend.

Lokale Inhomogenitäten in der Austrittsarbeit der Netze und des Spiegels tragen direkt zur Energieverbreiterung

$$\delta E_3(\delta\phi) \sim e\delta\phi$$

bei, da die Elektronen an verschiedenen Stellen analysiert werden. Die Größe dieses Beitrags kann nur aus dem Experiment abgeschätzt werden.

Die erreichbare Energieauflösung setzt sich aus einer geeigneten Addition (z.B. quadratische Summation /1/) der Einzelverbreiterungen δE_i zusammen. Da die Verbreiterungen δE_1 und δE_2 proportional zu E_F sind, muß für eine gute Energieauflösung eine geringe Paßenergie gewählt werden. Allerdings sind als konstanter Faktor die Austritts-arbeitsinhomogenitäten zu berücksichtigen.

Mit HeI-Strahlung ($h\nu = 21.2\text{eV}$, Linienbreite ca. 3meV) wurde die nur schwach ausgeprägte Fermikante von Ag winkelintegriert gemessen. Die Paßenergie betrug 10 eV und die Integration ging über den ganzen Akzeptanzkonus. Abb.5 zeigt eine volle Breite der Fermikante von 0.32eV . Entfaltet man diese Breite mit der bekannten Fermifunktion für 300K , so erhält man eine Analysatorauflösung von 275meV . Dies ist im guten Einklang mit der getroffenen Berechnungen und zeigt, daß Austritts-arbeitsinhomogenitäten keine große Rolle spielen.

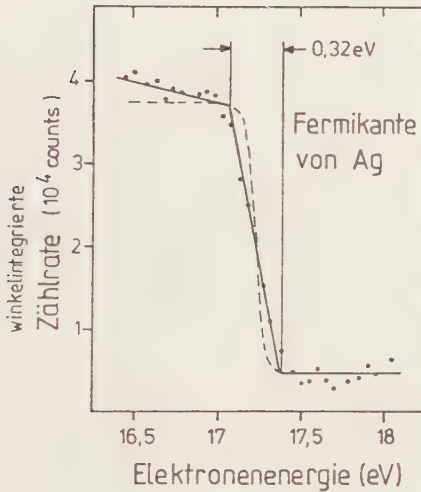


Abb. 5 Winkelintegrierte Messung der Fermikante von Ag(111) mit $\hbar\omega = 21,2\text{eV}$ und $E_p = 10\text{eV}$. gestrichelte Linie: Fermiverteilung bei 300K

2.4.2 Winkelauflösung

Die Winkelauflösung ist sowohl durch die endliche Quell- und Blendengröße als auch durch die Linsenwirkung der Netzmaschen (im wesentlichen die der Vorretardierungsnetze) begrenzt. Führt man eine quadratische Summation der Beiträge durch, so erhält man für die Winkelabweichung:

$$\delta\theta \approx \arctan \left[(r'/R_3)^2 + (r_a/R_6)^2 + (d/8D)^2 \right]^{1/2} \quad (2.10)$$

Setzt man für die Radien der scheinbaren Quellgröße und der Blende $r' = r_a = 1,5\text{mm}$, für $R_3 = 100\text{mm}$, für die Maschenweite $d = 0,25\text{mm}$ und für den Netzabstand $(R_2 - R_1) = D = 3,5\text{mm}$, so erhält man eine Winkelabweichung von $\delta\theta \approx 1,8^\circ$ (HWHM).

Magnetische Streufelder führen zu einer Verzerrung der Winkelabbildung. Um die, aus der Krümmung der Elektronenstrahlen resultierende Verschiebung über einen Weg von 25cm (Strecke im Analysator) kleiner als 1mm zu halten, darf das Magnetfeld 3-4mG nicht überschreiten. Der Analysator muß so gut abgeschirmt werden, daß das Erdmagnetfeld auf 1/100 seines Wertes reduziert wird (Kap.2.5). Eine experimentelle Nachprüfung der Winkelauflösung und der Abbildungsfunktion $f(\theta, \phi)$ sowie eventuelle Verzerrungen werden in Kap.4 behandelt.

2.5 Aufbau des Meßplatzes

Der Aufbau des Photoemissionsmeßplatzes ist schematisch in Abb. 6 dargestellt. Er besteht im wesentlichen aus zwei Ultrahochvakuumrezipienten, der Spektrometer- und der Probenpräparationskammer, die durch einen Probentransfermechanismus verbunden sind. Die Apparatur wird auch als allgemein nutzbarer Meßplatz bei BESSY eingesetzt.

Um bei Messung mit Synchrotronstrahlung die horizontale Polarisation durch Anwendung der Auswahlregeln in der Photoemission ausnützen zu können, wurde ein Lichteinfall von schräg unten (38°) durch den Analysator gewählt. In der "Normalstellung" der Probe, wie in Abb.4 gezeigt, liegt der $\vec{A}$ -Vektor des Lichts in der Probenfläche. Somit können in s-Polarisation auch Spektren in senkrechter Emissionsrichtung aufgenommen werden. Durch Drehung um die Probennormale (z-Achse) kann $\vec{A}$ in jede kristallographische Richtung in der Oberfläche gelegt werden. Durch Drehung um die y-Achse (β) wird eine gemischte s-p-Polarisation eingestellt. Da die Synchrotronstrahlung die Monochromatoren im allgemeinen horizontal verläßt, mußte das Spektrometer um den Einfallswinkel des Lichts (38°) geneigt werden. Dies umfaßt sowohl die Ausrichtung der gesamten Spektrometerkammer als auch die Anordnung der Pumpen und des

DISPLAY - TYPE - SPEKTROMETER

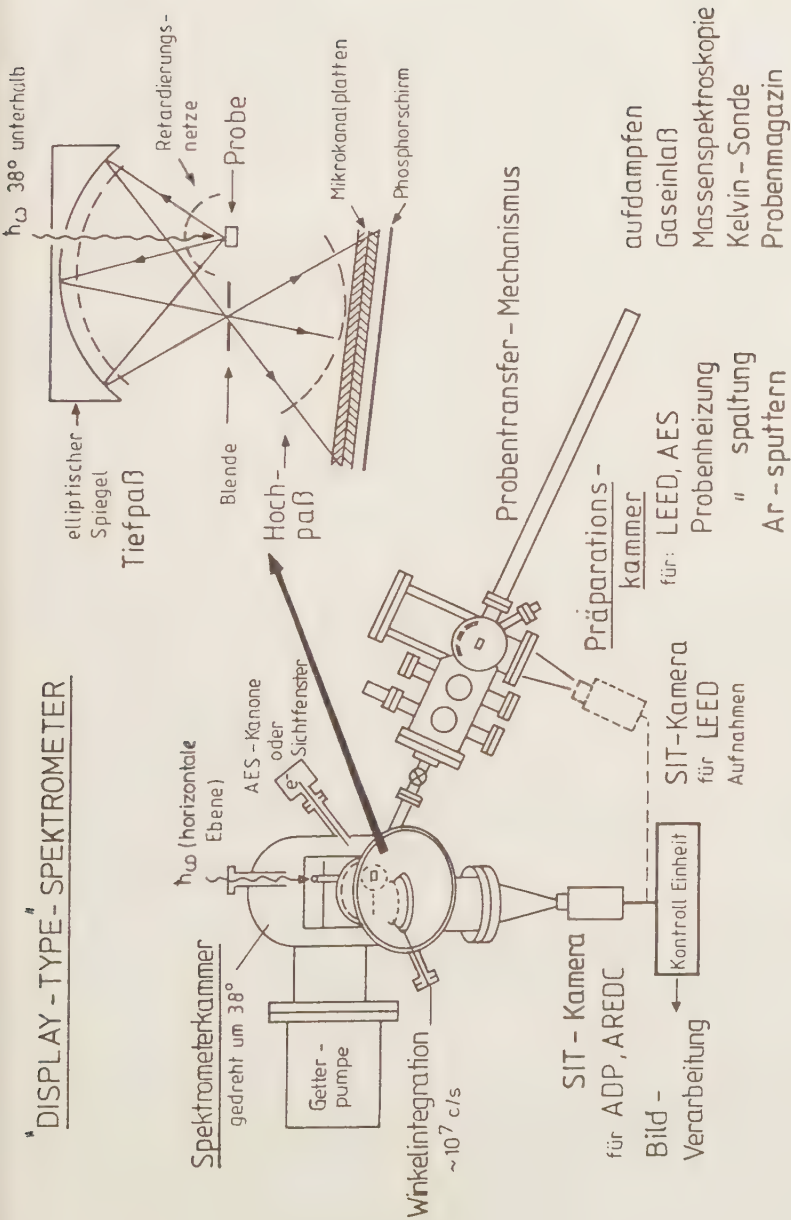


Abb. 6 Aufsicht auf die komplette Meßanordnung (schematisch), bestehend aus der Spektrometerkammer, der Probenpräparationskammer, des Probentransfermechanismus und des Datenerfassungssystems.

Probentransfers. Die Spektrometerkammer ist doppelwandig aus Mu-Metall gefertigt (Firma VG). Das Erdmagnetfeld und das Streufeld der Ionengetterpumpe wird im Inneren des Rezipienten auf $\sim 3\text{mG}$ abgeschirmt. Mit dem kombinierten Titansublimations- und Ionengetterpumpsystem und einer Turbomolekularpumpe werden routinemäßig Drucke im 10^{-11} Torr Bereich erzielt.

Die Einjustierung der Synchrotronstrahlung auf die Probe und auf den Brennpunkt des Elektronenspiegels wird durch horizontale und vertikale Verstellungen des Trägergestells und durch Veränderung der Neigung der Spektrometerkammer erreicht. Direkte Sicht auf die Probenoberfläche und zwei zusätzliche Justierfenster, die aufeinander senkrecht stehen, ermöglichen die Positionierung von Probe und Strahlung. Eine Feinjustierung auf maximales Signal und homogene Ausleuchtung des Phosphorschirms wird anschließend mit der Photoemission durchgeführt. Für Messungen im Labor kann eine differentiell gepumpte He-Entladungslampe angeschlossen werden.

In der Probenpräparationskammer werden saubere und mit Adsorbatschichten belegte Einkristalloberflächen hergestellt und charakterisiert. Auf einem Probenmagazin können bis zu acht Proben aufbewahrt werden. Sie sitzen auf Kupferblockhaltern und können darin bis zu 1200°C geheizt werden. Vom Transfermechanismus werden sie übernommen und zu den verschiedenen Positionen sowie zu den Manipulatoren in der Spektrometer- und Präparationskammer geführt. Folgende Komponenten sind in der Präparationskammer eingebaut:

- Kristallspaltanlage (kühlbar)
- Ionenkanone zum Sputtern mit Ar
- LEED-System (Riber); gibt auch die Möglichkeit für AES
- Probenmagazin
- Probenmanipulator
- Quadrupolmassenspektrometer
- Gaseinlaßsystem für mehrere Gase
- magnetisch gekoppelte Lineardurchführung für Probentransfer 1m Hub (Leybold)
- Aufdampfquellen

Die Entwicklung und Konstruktion der Spaltanlage, des Probenmagazins, der Halter und Details des Probentransfers wurden im Rahmen der Diplomarbeit von W. Ruile durchgeführt und beschrieben /22/. Auch an diesem Rezipienten ist eine Titansublimations- und Ionengetterpumpe sowie eine Turbomolekularpumpe angeschlossen. Typische Basisdrucke während des Betriebs waren einige 10^{-10} Torr.

In Abb.6 ist die Möglichkeit angedeutet, mit der SIT-Kamera und dem Bildverarbeitungssystem "Video-LEED" durchzuführen. Bis jetzt wurde dies aber noch nicht ausgenützt.

2.6 Zusammenfassung der Analysatordaten

Eigenschaften:

Energieauflösung bei einer Paßenergie von $E_p = 10 \text{ eV}$:

$\Delta E \leq 0.3 \text{ eV}$ für Messung des vollen Akzeptanzkonus

$\Delta E \geq 0.1 \text{ eV}$ bei Verringerung des Bandpasses

Winkelauflösung: $\Delta \theta = \pm 1.8^\circ$

Akzeptanzkonus: $88^\circ \hat{=} 1.76 \text{ str}$

Gesamttransparenz: ca. 30%

Blendengröße: 2,3,4 und 6 mm (abhängig von der Quellgröße)

Datenerfassung:

1. Winkelintegrierter Modus:

Gesamtzählrate am Phosphorschirm 10^7 maximal; $10^6 - 10^7$ im d-Band von Ni; Auslesung durch Ratemeter oder digital in PDP11/23 Rechner

2. Winkelaufgelöster Modus/3/:

Aufnahme von ADP's mit einer SIT-Videokamera; digitalisieren und summieren im Bildverarbeitungssystem (HAMS); Verrechnen mit PDP11/23, abspeichern auf Platte und Magnetband; ein Energiedurchlauf $\hat{=} \text{ca. } 150 \text{ ADP's}$

Meßzeit: Aufnahmezeit eines ADP's $\sim 2 \text{ mal Integrationszeit}$

ADP = angular distribution pattern

3. Winkelaufgelöste Photoemission

3.1 Photoemissionsprozeß

Durch die Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$ kann ein Elektron aus dem Anfangszustand $|i\rangle$ mit der Bindungsenergie E_i in einen unbesetzten Endzustand $|f\rangle$ der Energie E_f angeregt werden. Der differentielle Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation wird üblicherweise /23,24/ durch einen Ausdruck, entsprechend Fermis goldener Regel, dargestellt,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE}(E_f, \vec{k}_f, \hbar\omega, \vec{A}) \sim \sum_i |\langle f | \vec{A} \vec{p} | i \rangle|^2 \cdot \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (3.1)$$

wobei im Wechselwirkungsoperator $(\vec{p} + e/c \vec{A})^2$ der diamagnetische Term und der Sprung des Lichtvektors $\vec{A}$ an der Kristalloberfläche, $\nabla \vec{A}$, vernachlässigt werden. Der Endzustand koppelt an der Oberfläche des Kristalls an die auslaufenden Wellen von freien Elektronen an, dabei bleibt die Parallelkomponente des Wellenvektors der austretenden Elektronen, $\vec{k}_\parallel$, wegen der Periodizität des Kristalls parallel zur Oberfläche erhalten. Zur Beschreibung der Endzustände werden zeitinvertierte LEED-Funktionen benutzt /25,24/. Aus Gleichung (3.1) konnten Feibelman et al. /24/ auch das bekannte 3-Stufenmodell /26/ ableiten, das die Anregung des Elektrons, den Transport und den Durchtritt durch die Oberfläche als getrennte Prozesse beschreibt. Neuere Arbeiten behandeln dagegen die Photoemission als 1-Stufenprozeß /27,28/. Die Beschreibung im 1-Teilchenbild ist jedoch nicht immer gerechtfertigt, denn sie berücksichtigt nicht die Antwort des Systems auf die Anregung eines Elektrons (Relaxation).

3.2. Energie- und Impulsbilanz

In der Photoemission beobachtet man direkte Übergänge; der Wellenvektor des Elektrons bleibt also bei der Anregung bis auf einen reziproken Gittervektor $\vec{G}$ erhalten. Der Impuls des Photons kann bis zur Energie $< 1\text{keV}$ vernachlässigt werden.

$$\vec{k}_{f, \text{innen}} = \vec{k}_{i, \text{innen}} + \vec{G} \quad (3.2)$$

Beim Durchtritt durch die Oberfläche ist die Komponente des Wellenvektors senkrecht dazu, $\vec{k}_{\perp}$, keine Erhaltungsgröße.

$$\vec{k}_{\perp, \text{außen}} \neq \vec{k}_{\perp, \text{innen}} \quad (3.3)$$

Die Potentialstufe an der Oberfläche verringert die Komponente der kinetischen Energie senkrecht zur Oberfläche, wenn das Elektron den Kristall verläßt. Außerdem ist die Dispersion der Elektronen innerhalb und außerhalb des Kristalls verschieden. Der dreidimensionale Kristall wird also durch ein zweidimensionales Fenster, die Oberfläche, betrachtet.

Die End- und Anfangsenergie lassen sich aus der Energieerhaltung leicht aus der gemessenen kinetischen Energie E_k errechnen (Nullpunkt der Energie bei der Fermienergie).

$$\begin{aligned} E_f &= E_k + e\phi \\ E_i &= E_f - \hbar\omega \end{aligned} \quad (3.4)$$

Durch Messung des Austrittswinkels θ ist auch der Wellenvektor parallel zur Oberfläche $\vec{k}_{\parallel}$ festgelegt. Er bleibt auch beim Durchtritt des Elektrons durch die Oberfläche bis auf einen reziproken Oberflächengittervektor erhalten.

$$\begin{aligned} \vec{k}_{\parallel, \text{außen}} &= \vec{k}_{\parallel, \text{innen}} + \vec{G}_{\parallel} \\ \vec{k}_{\parallel, \text{außen}} &= (2mE_k/\hbar^2)^{1/2} \sin \theta \end{aligned} \quad (3.5)$$

Der gemessene Impuls $\vec{k}_{\text{außen}}$ liegt also auf einem "Stab" in der Brillouinzone BZ des Kristalls, der durch ein festes $\vec{k}_{\parallel}$ und beliebiges $\vec{k}_{\perp}$ gekennzeichnet ist. In Abb.7 ist dies in der BZ für einen orthorhombischen Kristall, wie zum Beispiel GeS, für eine Richtung $\vec{k}_{\parallel} \parallel \vec{b}$ schematisch skizziert. Zur genauen Bestimmung des Wellenvektors $\vec{k}_{\text{innen}}$ müßte die Dispersion des Endzustandsbandes $E_f(\vec{k}_f)$ bekannt sein. In vielen Fällen zeigte es sich jedoch, daß die Meßergebnisse für Energien $> 20 \text{ eV}$ gut mit einem freien Endzustandsband im Innern des Kristalls interpretiert werden können (einen Überblick geben /5,29/). Der Nullpunkt der Elektronenparabel wird dabei auf den Wert eines inneren Potentials V_0 gesetzt.

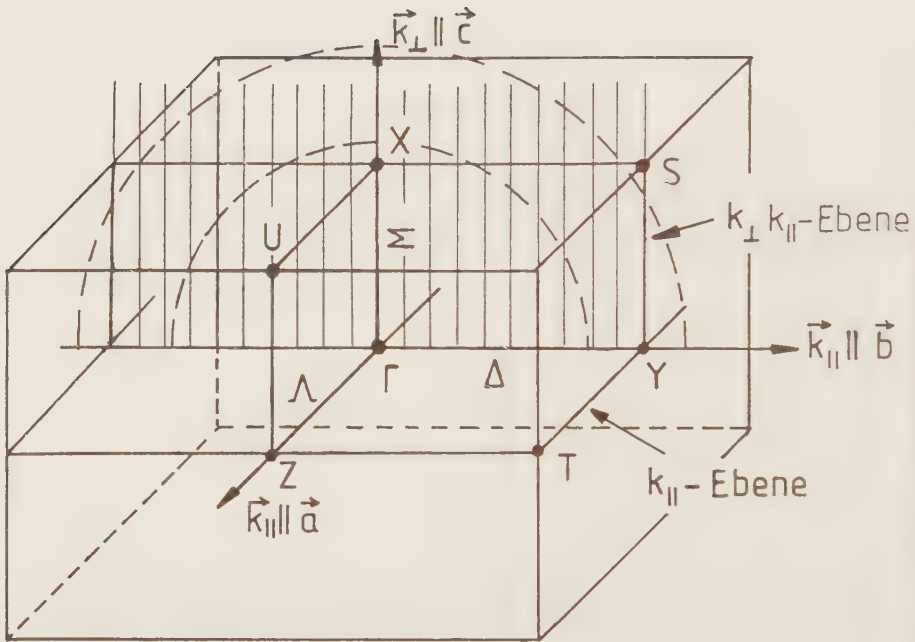


Abb. 7 Erste Brillouinzone für einen orthorhombischen Kristall, wie zum Beispiel GeS. $\vec{k}_\perp$ "Stäbe" für bestimmte $\vec{k}_\parallel$ sind für die Richtung $\vec{k}_\parallel \parallel \vec{b}$ eingezeichnet. Linien konstanter, freier Endenergien schneiden die Stäbe (gestrichelt).

$$E_f(\vec{k}_f) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - V_0 \quad (V_0 > 0) \quad 3.6$$

Die Linien konstanter Endenergie sind Kugeln (bzw. Kreise in der $\vec{k}_\perp$ $\vec{k}_\parallel$ - Ebene) und wurden in Abb.7 gestrichelt eingezeichnet. Für eine bestimmte Energie kann nun unter dieser Annahme der genaue Wert von $\vec{k}_\perp$ als Schnittpunkt zwischen Kreis und Stab festgelegt werden.

Mit dem "Display-Type" Analysator wird ein Winkelverteilungsmuster der Intensität der Elektronen, ein ADP, bei einer festen kinetischen Energie aufgenommen. Die dabei erfaßten Wellenvektoren liegen, wie in Abb.7 dargestellt, auf einem "krummlinigen Schnitt" durch die $\vec{k}_\parallel$ $\vec{k}_\perp$ -Ebene; zu benachbarten $\vec{k}_\parallel$ Werten gehören auch unterschiedliche $\vec{k}_\perp$ Werte. Insbesondere werden zwei äquivalenten $\vec{k}_\parallel$ Werten in der ersten und zweiten BZ unterschiedliche $\vec{k}_\perp$ Werte zugeordnet. Die Interpretation der ADP's ist daher im allgemeinen erschwert. Es gibt jedoch besondere Spezialfälle, für die die Messung von ADP's sehr nützlich ist und die eine durchsichtige Interpretation erlauben.

- Bei Schichtkristallen tritt auf Grund der lockeren Van der Waals-artigen Bindung zwischen den Schichten nur eine geringe Dispersion senkrecht dazu auf. Außerdem ist durch den großen Schichtabstand die BZ in dieser Richtung klein. Ist die Schichtebene Oberfläche des Kristalls, so geben die, nach Gleichung (3.5) direkt gemessenen Werte die Dispersion der Kristallelektronen wieder. Messungen am Schichtkristall GeS zum Test des Analysators werden in Kap.4 behandelt.
- Oberflächenzustände sind lokalisierte Zustände an Oberflächen und unterliegen der Blochbedingung nur parallel zur Oberfläche. ADP's können daher durch die $\vec{k}_\parallel$ Bestimmung direkt den Ort der Emission in der Oberflächen-BZ angeben /30,31,32/. Oberflächenzustände von GaAs(110) wurden auch mit diesem Analysator in Rahmen einer Diplomarbeit gemessen /22/.
- Durch geeignete Wahl von Photonenenergie, Endzustandsenergie und Emissionswinkel können Übergänge an kritischen Punkten in der BZ angeregt werden. Das Auffinden dieser Punkte wird durch Beobachten

der Lage und Symmetrie der Emission auf dem Phosphorschirm erleichtert /33/.

- Geordnete molekulare oder atomare Adsorbatsysteme können durch $\vec{k}_{||}$ beschrieben werden. Eine einfache Messung der Energiedispersion der CO Niveaus aus den Peakpositionen wird in Kap. 5.2.2 beschrieben.

In den Intensitäten der Emission ist Information über den "räumlichen Charakter" der Wellenfunktionen und damit über die Bindungsgeometrie enthalten. Der Display-Type Analysator ist ein geeigneter Monitor dafür, und Messungen zur Bestimmung der Orientierung von CO auf Metallflächen sind Hauptgegenstand dieser Arbeit.

3.3 Intensität der Emission

Die Intensität der Photoemission wird durch die Zustandsdichten und wesentlich durch das Übergangsmatrixelement in Gleichung (3.1) bestimmt. Damit werden die Eigenschaften der beteiligten Wellenfunktionen wiedergespiegelt. In den siebziger Jahren wurden zahlreiche Arbeiten veröffentlicht, in denen die Winkelverteilung der Intensität der Emission aus Adsorbatzuständen berechnet wurde.

Gadzuk betrachtete das adsorbierte Atom als "Oberflächenmolekül", indem er die Chemisorption des Ad-Atoms an einigen Substratatomten als einen Komplex behandelt und die Anfangszustände dafür berechnet/34/. Als Endzustände für die Photoemission benützt er ebene Wellen und erhält damit für den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation/35/,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim (\vec{A}\vec{p})^2 |\varphi(\vec{p})|^2 \quad (3.7)$$

wobei $\varphi(\vec{p})$ die Fouriertransformierte der Wellenfunktion des Anfangszustands ist. Da die Winkelfunktionen im Orts- und Impulsraum identisch sind, spiegelt der differentielle Wirkungsquerschnitt in

dieser Näherung den "räumlichen Charakter" der Anfangswellenfunktion moduliert mit dem Quadrat des Skalarprodukts zwischen Polarisationsvektor und Austrittsrichtung, $\vec{A} \cdot \vec{p}$, wieder. Gadzuk berechnete in diesem Rahmen Intensitätsmuster der Emission, die er AD's (angular distributions) nannte, von s- und p- Orbitalen von Ad-Atomen auf verschiedenen Adsorptionsplätzen auf d-Band Metallen/36/. Er weist darauf hin, daß durch Messung von AD's auf die Art der Orbitale und auf den Adsorptionsplatz geschlossen werden kann. Wie Larsen et al. zeigten, ist dieses Modell qualitativ für das System Cl/Si anwendbar, kann aber Einzelheiten in der Winkelverteilung der Elektronen nicht beschreiben /36/.

Im Gegensatz dazu behandelt Liebsch ein Modell, bei dem der winkelabhängige Photoquerschnitt nicht durch die Eigenschaft des Anfangszustands, sondern durch die Vielfachstreuung der Photoelektronen an der geordneten Umgebung des Adsorbats dominiert wird /37/. Die Emission aus s-Orbitalen eines Adsorbats wurde damit berechnet.

Ein Fall, der auch für etwas kompliziertere Moleküle durchführbar ist, ist das Modell eines freien und im Raum orientierten Moleküls /38/. Der Einfluß des Substrats wird bis auf die Fähigkeit, das Molekül zu orientieren, vernachlässigt. Davenport berechnet in diesem Modell die winkelabhängigen Photoquerschnitte für die Valenzorbitale von CO und N₂ mit Hilfe der SW (scattered wave) X α Methode /13/. Er gibt einen Ausdruck für den differentiellen Wirkungsquerschnitt als Funktion des Emissionswinkels und des Polarisationsvektors des Lichts an /39/. Matrixelemente für verschiedene Übergänge und Photonenenergien sind tabelliert /40/. Auswirkungen durch die Bindung an das Substrat sowie Vielfachstreuung der Elektronen im Endzustand sind natürlich nicht enthalten. Dieses Modell hat sich besonders für die Interpretation der Emission aus dem 4 σ Orbital von CO als sehr brauchbar erwiesen und ist in zahlreichen Arbeiten angewendet worden /7, 10-12, 15,41/.

Der Einfluß der Vielfachstreuung wird besonders bei Experimenten zur "Photoelectron Diffraction" in senkrechter Emission (NPD) deutlich. Kevan et al. finden für CO/Ni periodische Maxima in der Emission aus den O 1s (16) und C 1s (26) Niveaus als Funktion der Pho-

tonenenergie in der Größenordnung von 20% - 60% /120/. Dieser hohe Streuanteil kann jedoch für das 4^e Niveau ausgeschlossen werden, da die Emission aus diesem Orbital nach der Davenport-Theorie fast ausschließlich vom Sauerstoffatom weg ins Vakuum gerichtet ist (siehe Abb.21c, 22c und /82/). Für das 5^e Niveau muß dagegen mit einer nicht zu vernachlässigbaren Streuung gerechnet werden.

Die Schwierigkeit für bindende Orbitale die Winkelverteilung der Photoemission unter Einschluß von realistischen Endzuständen zu berechnen, liegt größtenteils in der Komplexität der Adsorptionswechselwirkung. Ein einfacher Versuch wurde von Holland gemacht, indem er die Winkelverteilung der Emission aus lokalisierten Bindungen von Atomorbitalen berechnete /42/. Neuere Rechnungen betrachten einen Cluster aus Adsorbat und Substratatom und erhalten mit der SW X α Methode die Winkelverteilung der Emission aus O/Ni(100) /43/ und S/Ni(100) /44/. Rechnungen dieser Art von CO und N₂ auf Ni(100) wurden von Schichl durchgeführt /45/. Ein Nachteil dieser Arbeit ist, daß nur für eine geringe und idealisierte Auswahl der Parameter wie Polarisation und Photonenenergie die Winkelverteilungen berechnet wurden. Sie sind nur schwer auf konkrete experimentelle Situationen zu übertragen.

Zur Interpretation der gemessenen Winkelverteilungen der Emission von CO auf Ni und Pt wurden deshalb die Theorie und die Werte der Matrixelemente von Davenport /39,40/ angewendet.

Auch aus den Auswahlregeln für die Photoemission erhält man Aussagen über die Winkelverteilung der Elektronen. So muß für Emission in eine Spiegelebene des Kristalls, die auch die Probennormale enthält, die Symmetrie des Anfangszustands die gleiche wie die des Dipoloperators $\vec{A}\vec{p}$ sein /46/. Da der Endzustand gerade Parität besitzen muß, verschwindet sonst das Übergangsmatrixelement in Gleichung (3.1). Für reine s-Polarisation ist daher Emission in die Einfallsebene des Lichts (=Spiegelebene) für gerade Zustände verboten und Emission in die dazu senkrechte Ebene, die auch den $\vec{A}$ -Vektor enthält, für ungerade Zustände verboten. Die Anwendung auf die geraden σ -Orbitale von CO diente oft zur Überprüfung der senkrechten Orientierung von CO auf Metallen /5/.

4. Testmessungen am Schichtkristall GeS

Die Photoemission aus dem Valenzband eines GeS Kristalls eignet sich aus folgenden Gründen für einen Test der Abbildungseigenschaften und der Winkeleichung des Analysators.

- Es gibt eine Vielzahl von stark ausgeprägten Strukturen in den winkelaufgelösten Energieverteilungskurven (AREDC's). Ihre energetische Lage und besonders die Intensität variieren stark mit dem Emissionswinkel.
- Die Schichtstruktur des Kristalls erlaubt eine leichte Interpretation der Messungen.
- Es liegen sowohl winkelaufgelöste Photoemissionsmessungen zum Vergleich als auch eine Bandstrukturechnung vor /47/.

GeS ist eine halbleitende IV - VI Verbindung und kristallisiert in einer orthorhombischen Kristallstruktur. Die ausgeprägte Schichtstruktur zeigt sich in der Möglichkeit, den Kristall leicht in (001) Richtung abzuziehen (Spalten). Es gibt folglich nur eine schwache Wechselwirkung der Atome zwischen zwei benachbarten Doppelschichten (aus Ge und S). Die Energiebänder der Elektronen werden daher nur eine geringe Dispersion senkrecht zu den Schichten aufweisen.

Die GeS Kristalle wurden uns freundlicherweise von Herrn Dr. Johnson, MPI Stuttgart, zur Verfügung gestellt.

Ein weiterer Test des Analysators wurde auch während einer Untersuchung von GaAs(110) im Rahmen einer Diplomarbeit durchgeführt/22/.

4.1 Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven

Der GeS Kristall wurde auf einem Probenhalter montiert und in der Präparationskammer abgezogen. Die Lage der kristallographischen Achsen $\vec{a}$ und $\vec{b}$ in der (001) Spaltfläche wurde durch das Beobachten des LEED-Bildes bestimmt. Nach Transport des Kristalls mit dem Trans-

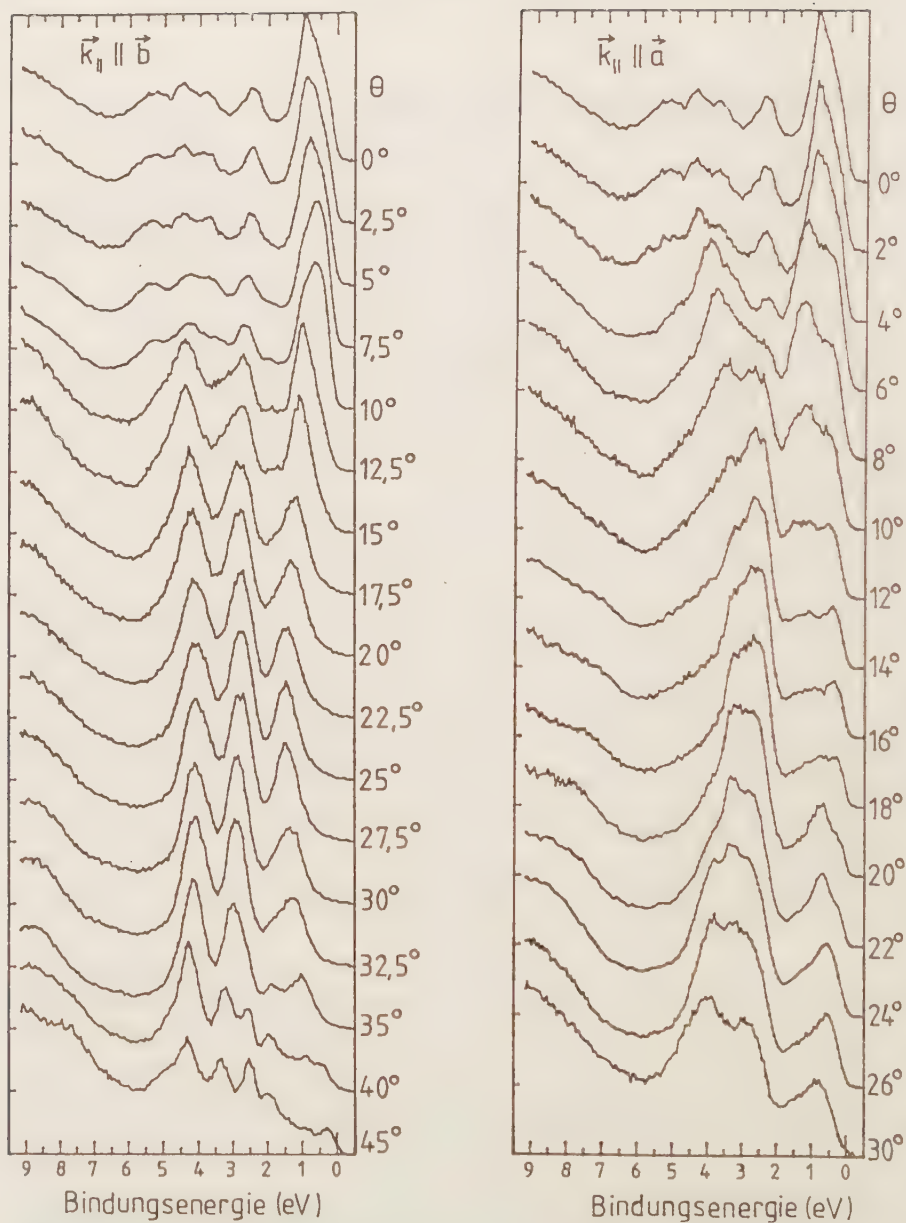


Abb. 8 Winkelaufgelöste Energieverteilungskurven von GeS in den kristallographischen Richtungen $\vec{a}$ und $\vec{b}$; $\hbar\omega = 21.2\text{eV}$

fermechanismus in die Analysatorkammer erfolgte die Ausrichtung der Kristallachsen parallel und senkrecht zur Rotationsachse des Ellipsoids mit einer Genauigkeit von $\text{ca.} \pm 3^\circ$. Die azimutale Orientierung des Kristalls kann durch die Beobachtung der Symmetrien im Winkelverteilungsmuster nachträglich genau bestimmt werden (folgendes Kapitel). Es wurde HeI-Strahlung ($\hbar\omega = 21.1\text{eV}$) verwendet. Aus dem digital abgespeicherten Satz von ADP's wurden die Intensitätswerte als Funktion der kinetischen Energie bei einem bestimmten Ort auf dem Bild (=Emissionswinkel) ausgelesen und jeweils 4x4 Bildpunkte zusammengefaßt. Damit wird über einen Winkelbereich von $\text{ca.} \pm 0.7^\circ$ gemittelt.

Abb.8 zeigt die winkelaufgelösten Energieverteilungskurven (AREDC's) für verschiedene Polarwinkel θ , wobei $\vec{k}_\parallel$ jeweils in einer, in der Schichtebene liegenden kristallographischen Achsen $\vec{a}$ und $\vec{b}$ war. Beeindruckend ist die Reichhaltigkeit der Strukturen in den Spektren und ihre Variation mit dem Emissionswinkel. Im folgenden soll nun ausschließlich die energetische Lage der Peakmaxima betrachtet werden. Sie kann für gut ausgeprägte Maxima auf $\text{ca.} 0.07\text{eV}$ und für Schultern auf $0.1-0.2\text{eV}$ bestimmt werden. Der steilste Anstieg zum ersten Peak wurde als Valenzbandoberkante definiert und alle Energielagen als Bindungsenergien darauf bezogen. Mit den kinetischen Energien und den Polarwinkeln erhält man nach Gl. (3.5) die $\vec{k}_\parallel$ Werte. Um aus dem Dispersionsverlauf Aussagen über eventuell auftretende Verzerrungen in der Abbildung im Analysator zu gewinnen, sollen zunächst die Symmetriebedingungen für die $E(\vec{k}_\parallel)$ Relationen betrachtet werden. Da die Raumgruppe von GeS (D_{2h}^{16}) drei Spiegelebenen senkrecht zu den Achsen $\vec{a}$, $\vec{b}$ und $\vec{c}$ enthält, sind die Bänder für positives und negatives $\vec{k}$ entlang diesen Achsen entartet und somit spiegelsymmetrisch bezüglich $\Gamma/48/$. Außerdem ist jede Bandsstruktur in die erste BZ reduzierbar. Dies gilt nicht für die $E(\vec{k}_\parallel)$ Relationen, denn die zugehörigen Wellenvektoren $\vec{k}_\perp$ sind, wie in Abb.7 ersichtlich, in der ersten und in den höhern BZ's unterschiedlich. Nur für vernachlässigbare Dispersion in $\vec{k}_\perp$ können die $E(\vec{k}_\parallel)$ Bänder an dem Zonenrand gespiegelt werden. Abb. 9 zeigt nun die, sowohl am Γ Punkt als auch an den Zonenrändern gespiegelten $E(\vec{k}_\parallel)$ Werte für beide Richtungen $\vec{k}_\parallel \parallel \vec{a}$ und $\vec{k}_\parallel \parallel \vec{b}$. Die, durch die verschiedenen Spiegelungen erzeugten Punkte sind unterschiedlich mar-

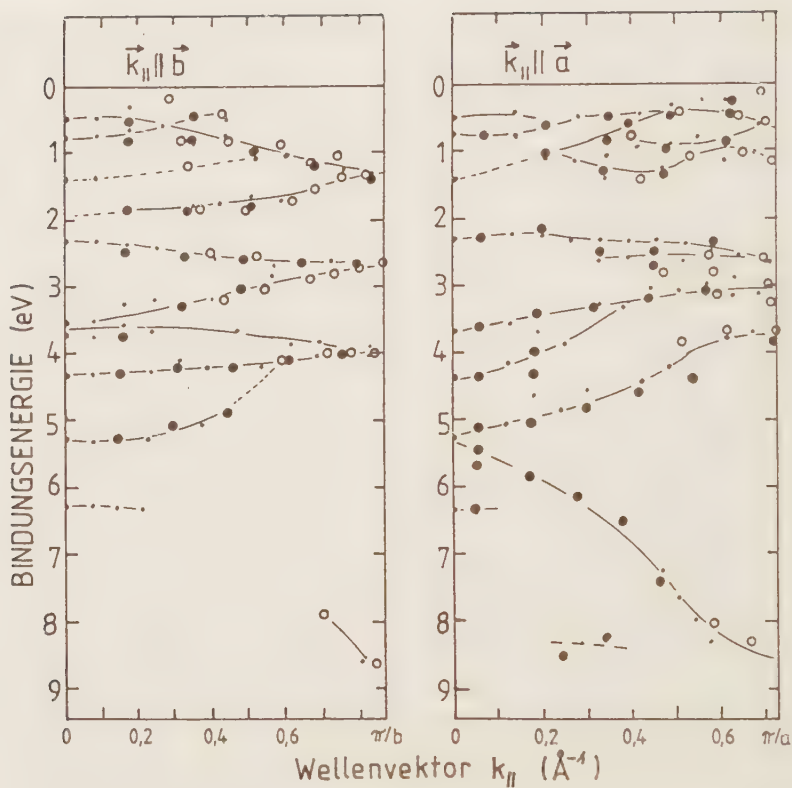


Abb. 9 Experimentelle $E(\vec{k}_{\parallel})$ Bandstruktur von GeS entlang den Achsen $\vec{a}$ und $\vec{b}$.

- , • aus der ersten Zone für $+\vec{k}_{\parallel}$ und $-\vec{k}_{\parallel}$ (an Γ gespiegelt)
- aus der zweiten Zone (am Zonenrand gespiegelt)

kiert (siehe Bildunterschrift) und mit Hilfslinien verbunden. Entlang der $\vec{b}$ -Richtung sind die Bandverläufe einfacher zu übersehen und man erhält eine fast perfekte Koinzidenz. In der $\vec{a}$ -Richtung treten viele Peaks auf, die aus einigen, sich überkreuzenden Bändern entstehen. Da für beide Richtungen die, am Zonenrand gespiegelten Punkte erstaunlich gut in den Dispersionsverlauf passen, muß die Dispersion in $k_{\perp}$ gering sein ($< 0.3\text{eV}$).

Die gute Koinzidenz der, an Γ gespiegelten Punkte mit den ursprünglichen zeigt, daß Verzerrungen in der Winkelabbildung in den Richtungen $\vec{a}$ und $\vec{b}$ gering sind. Eine quantitative Auswertung liefert eine maximale Abweichung von $k_{\parallel}$ bei zwei gespiegelten Punkten von $\Delta k_{\parallel} \approx 0.1\text{\AA}^{-1}$ bei einer Energieunschärfe von $\Delta E_{\text{max}} \approx 0.15\text{eV}$. Durch Differenzieren der Gl.(3.5) ergibt sich für die Polarwinkelunschärfe:

$$\Delta \theta = \frac{\Delta k_{\parallel} \pm 0.51(E)^{-1/2} \cdot \sin \theta \cdot \Delta E}{0.51(E)^{1/2} \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Mit den Werten von $E=13\text{eV}$ und $\theta=30^{\circ}$ findet man eine maximale Winkelverzerrung von $\theta_{\text{max}} \approx 4^{\circ}$ entlang der Hauptachsen. Die mittleren Abweichungen sind kleiner und führen zu einer Winkelunschärfe von ca. 2° . Dies ist auch die Genauigkeit, mit der die Probe im allgemeinen einjustiert wird und mit der auch übliche winkelauflösende Analysatoren arbeiten. Allerdings würde eine stärkere Dispersion der Bänder eine genauere Aussage erlauben. Ein weiter Test, der sich auch auf andere Richtungen erstreckt, wird im folgenden Kapitel durchgeführt.

Da nun die experimentelle Bandstruktur vorliegt, soll nicht versäumt werden, sie mit Rechnungen und Messungen von Grandke et al. /47/ zu vergleichen. Abb.10 zeigt den Verlauf der gerechneten Bänder in den Richtungen $\mathcal{A}$ ($=\vec{a}$) und Δ ($=\vec{b}$). Die Dispersion senkrecht zu den Schichten ist hier nicht vernachlässigbar; deshalb wurden die gerechneten Bänder für $k_{\perp}=\pi/c$ als gestrichelte Linie in die Bandstruktur für $k_{\perp}=0$ gezeichnet. Die Meßpunkte müßten bei nicht zu vernachlässigender Dispersion in $k_{\perp}$ im Bereich der durchgezogenen

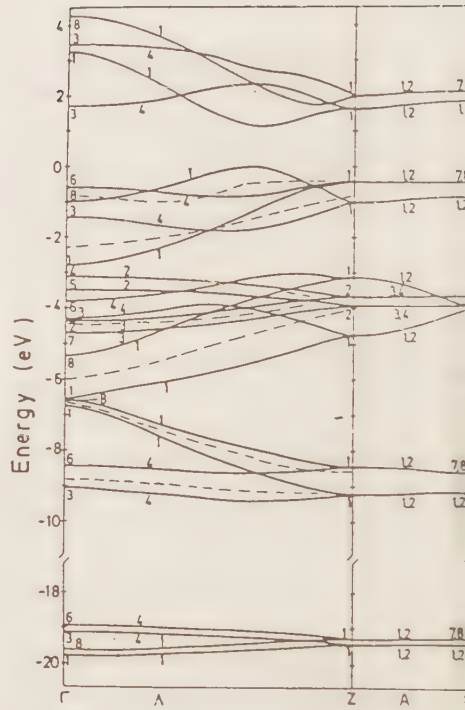
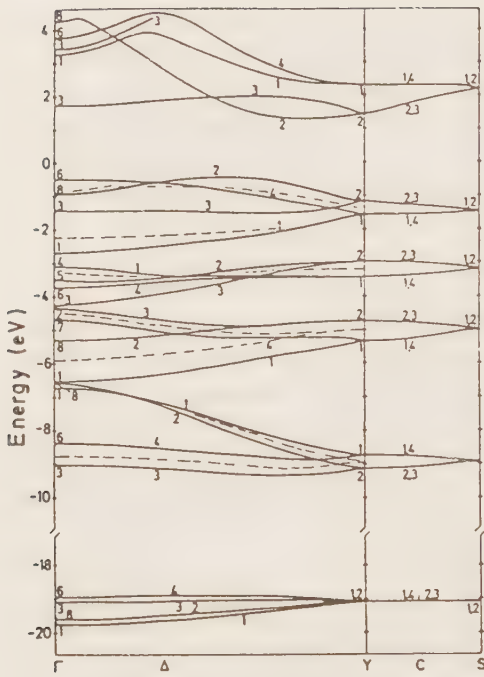


Abb. 10 Berechnete Bandstruktur von GeS /47/
gestrichelte Linien: Bandstruktur für $k_{\perp} = \pi/c$

und gestrichelten Linien liegen. Tabelle 2 gibt einen Vergleich zwischen den Bindungsenergien an den Symmetriepunkten. Die experimentellen Werte von Grandke et al. /47/ wurden ebenfalls eingefügt. Die Abweichungen der experimentellen Daten untereinander ist höchstens 0.2eV und die der theoretischen Werte ist im Bereich von 1eV. Der Bandverlauf wird dort, wo die Bänder getrennt sind, qualitativ richtig wiedergegeben.

Tabelle 2: Hochsymmetrische Punkte in der GeS Bandstruktur
Berechnete/47/ und gemessene Bindungsenergien (eV)

Symmetriepunkt; Rechnungen				Experiment eigene Messungen	Grandke et al./47/
Γ_6	0.50	X_1	0.8	0.4	0.30
Γ_8	0.90			0.75	0.90
Γ_3	1.40	X_1	2.45	1.40	(1.10)
Γ_1	2.70			(1.90)	(1.90)
Γ_4	3.05			2.30	2.35
Γ_3	4.25	X_2	4.8	3.65	3.70
Γ_8	5.30			4.4	4.40
$\Gamma_{1/8}$	6.5	X_1	6.35	5.25	5.40
Γ_6	8.4			(6.3)	-
Y_2	1.20	$S_1 S_2$	1.50	1.35	1.55
Y_1	1.60				
Y_2	2.95	$S_1 S_2$	3.20	2.65	2.90
Y_1	3.40				
Y_2	4.75	$S_1 S_2$	5.00	3.95	3.85
Y_1	5.35				
Y_1	8.75	$S_1 S_2$	8.95	8.6	-
Y_2	9.2				
Z_1	0.45			0.55	0.45
Z_1	1.00			1.10	0.90
Z_1	3.10			2.60	2.55
Z_2	3.90			3.10	3.30
Z_1	4.75			3.70	4.05
Z_1	8.50			8.5	-

4.2 Winkelverteilung der Intensität (ADP's)

Ein Winkelverteilungsmuster der Intensität der Emission bei bestimmten einstellbaren Energien wird am Phosphorschirm sichtbar gemacht. Dieses "ADP" stellt jedoch auf Grund von Inhomogenitäten in der Analysatortransparenz und der ungleichmäßigen Verstärkung der Mikrokanalplatten noch nicht das richtige Winkelverteilungsmuster der Intensität der emittierten Elektronen dar. In Kapitel 5.3.2 wird genau erläutert, daß bei einer Normierung der ADP's mit einem ADP, das die Winkelverteilung von isotrop gestreuten Elektronen beinhaltet, das richtige Winkelverteilungsmuster der Emission erzeugt wird. In Abb.8 sieht man, daß bei einer Bindungsenergie von ca. 6.5eV bei allen AREDC's eine strukturlose Mulde auftritt und die Intensität hier relativ unabhängig vom Austrittswinkel ist. In diesem Bereich wurde ein Bild zur Normierung der ADP's aufgenommen.

Abb. 11a,b zeigt zwei Höhenlinienbilder von normierten ADP's bei den Bindungsenergien von 1.4eV und 2.2eV und Abb. 11c ein Foto des ADP's b). Die zugehörige theoretische Winkelleichung ist in die Höhenlinienbilder eingezeichnet und entspricht dem θ, ϕ Netz aus Abb. 4a. Ebenso ist die Projektion der zur Oberfläche parallelen Fläche der BZ (für $k_{\perp}=0$: Γ -T-Z) eingefügt. Sie wurde mit Gl. (3.5) und den $k_{\parallel}$ Werten für die Punkte Y: $k_{\parallel} = \pi/b = 0.863 \text{ \AA}^{-1}$, Z: $k_{\parallel} = \pi/a = 0.73 \text{ \AA}^{-1}$ und T: $k_{\parallel} = 1.13 \text{ \AA}^{-1}$ berechnet. In beiden ADP's zeigt das Emissionsmuster deutlich zwei Spiegelebenen parallel zu den Achsen $\vec{a}$ und $\vec{b}$. Die Spiegelsymmetrie muß aber auf Grund des schrägen Lichteinfalls parallel zur Kristallrichtung $\vec{a}$ nicht exakt erfüllt sein. Außerdem ist am linken Rand der ADP's die Intensität stark abgeschnitten; selbst durch das Normieren wurde das nicht ausgeglichen. Im ADP aus Abb. 11a treten vier Hauptmaxima an den Ecken T der BZ auf, am Punkt Y ist ein schwächeres sichtbar. Symmetrisch um Γ an der Λ Linie (= $\vec{a}$ -Richtung) sind zwei kleinere Maxima angeordnet. Die Emission bei Y ist in der Bandstruktur am hochsymmetrischen Punkt Y_1, Y_2 ($S_1 S_2$) am Zonenrand wiederzufinden. Im ADP aus Abb. 11b erscheinen dagegen sehr starke halbmondförmige Maxima im Inneren der BZ. Die höchsten Stellen liegen auf der Hälfte der schrägen

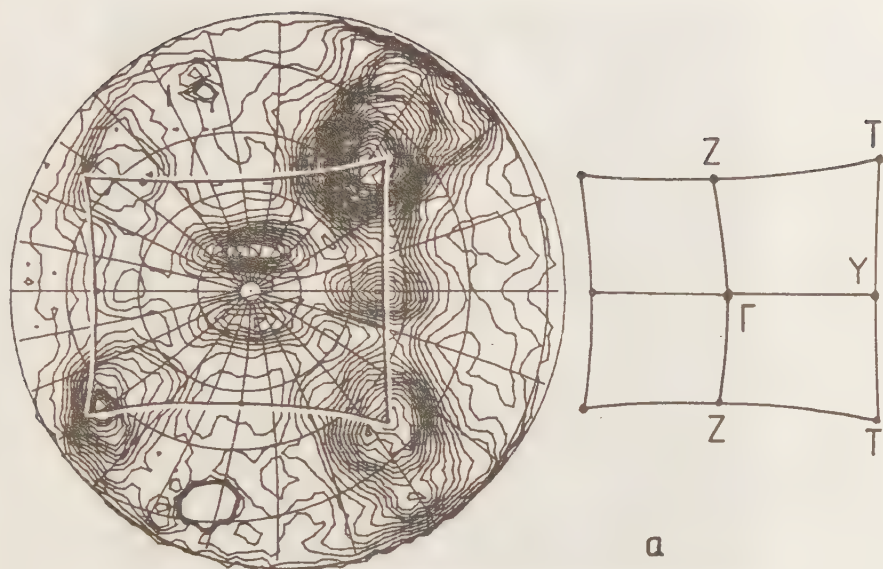


Abb. 11 ADP's von GeS ; a $E_B = 1.4$ eV
b $E_B = 2.2$ eV

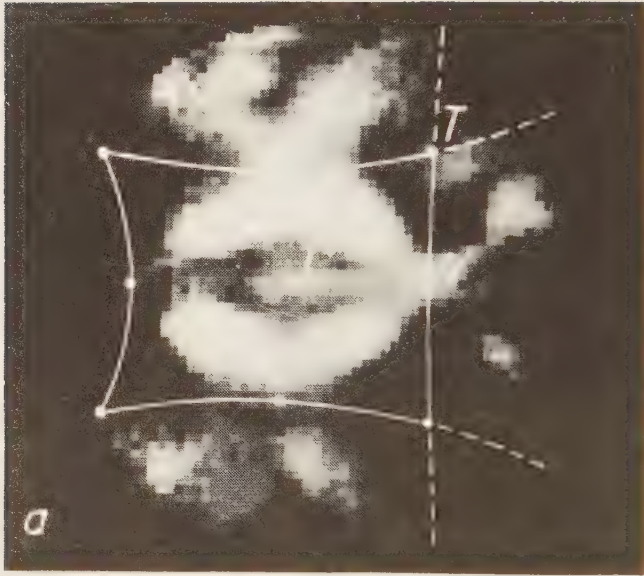


Abb. 11c Foto des ADP's von Abb. 11b

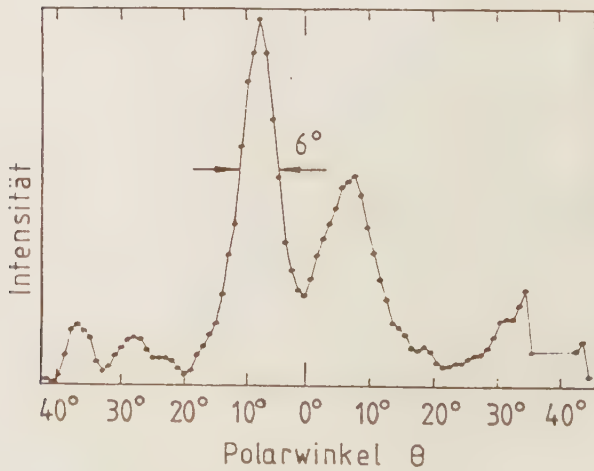


Abb. 12 Polarwinkelverteilung der Intensität von GeS bei $E_B = 1.4\text{eV}$ entlang der $\vec{a}$ -Richtung (Γ -Z). Schnitt aus dem ADP von Abb. 11a entlang dieser Linie.

Richtung Γ -T. Die berechneten Mittelpositionen stimmen in allen vier Γ -T Richtungen genau mit den beobachteten Lagen der Maxima überein. Die starke Emission auf der Γ -Z Achse stammt aus der dichten Reihe der sich kreuzenden Bänder in der $\vec{b}$ -Richtung (siehe Bandstruktur Abb.9 und 10). Die Maxima der Intensität scheinen sich in den zweiten Zonen des wiederholten Zonenschemas periodisch fortzusetzen. Allerdings gibt es keine physikalisch zwingende Gründe, die eine periodische Fortsetzung der Intensität fordern. Im Gegenteil, meistens spiegeln die Peakintensitäten nicht die Symmetrie des wiederholten Zonenschemas wieder /49,50/. Auch hier stimmt die beobachtete Lage der Maxima in den wiederholten Zonen nicht genau mit der, nach dem (θ, ϕ) Netz berechneten Position der Maxima überein. Sie sind als Kreise in Abb. 11b eingezeichnet. In diesem Fall läßt sich aber nicht unterscheiden, ob physikalische Gründe oder Ungenauigkeiten in der Abbildung dafür verantwortlich sind.

Bei dem ADP aus Abb. 11a läßt sich dagegen gut das berechnete (θ, ϕ) Netz mit dem Emissionsstrukturen überprüfen. Der berechnete Zonenrand bei Y stimmt genau mit dem dort auftretenden Maximum überein. Die Hauptmaxima liegen an den Ecken der BZ an den Symmetriepunkten T. Bei einem trifft der berechnete Punkt exakt auf das Zentrum des Emissionsmaximums, bei den übrigen drei gibt es sichtbare Abweichungen entsprechend ca. 1-3mm auf der Mikrokanalplatte. Damit erhält man eine Winkelungenauigkeit von maximal $\theta \approx 2^\circ$ - 3° und $\phi \approx 3^\circ$ - 6° abhängig von der Lage der Maxima auf dem Schirm.

Um die Winkelauflösung zu testen, wurde beim ADP von Abb. 11a die Intensitätsverteilung entlang der Linie $\vec{k}_y \parallel \vec{a}$ ($=\Gamma$ -Z) als Funktion des Polarwinkels θ gezeichnet. Abb. 12 zeigt, daß die Halbwertsbreite des scharfen Emissionsmaximums nur ca. 6° beträgt. Da die intrinsische Breite von Photoemissionsstrukturen und wohl auch von diesem Maximum selbst in diesem Bereich liegt, kann davon ausgegangen werden, daß die theoretisch abgeschätzte Winkelauflösung von $\Delta\theta \approx \pm 1.8^\circ$ auch realisiert ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß mit den AREDC's und ADP's die guten Abbildungseigenschaften des Analysators über den vollen erfaßten Raumwinkelbereich und die gute Winkelauflösung demonstriert wurden. Außerdem zeigt sich die Möglichkeit, schnell Symmetrien und die Lage der hochsymmetrischen Punkte in der Brillouinzone in der Photoemission zu finden.

5. CO Adsorption auf Ni(100), Ni(110), Pt(111) und Pt(110)

5.1 Experimentelles zur CO Adsorption

Die Ni Einkristalle wurden als Scheibchen von ca. 6x6mm von einer Stange geschnitten, die uns Herr Dr. Varelas freundlicherweise zur Verfügung gestellt hat. Sie wurden mittels einer Laueaufnahme auf $\pm 1^\circ$ orientiert und abschließend elektropoliert. Die Pt Kristalle wurden als fertige Scheibchen, ebenfalls auf $\pm 1^\circ$ orientiert, von der Firma MSG-Metallschmelzgesellschaft GmbH, Rödermark, bezogen. Die angegebene Reinheit der Kristalle ist 99.999%. Die Scheibchen sind auf Heizblöcken in den transportablen Kristallhaltern montiert und können auf ca. 1200°C indirekt geheizt werden. Die Temperaturkontrolle erfolgt von außen durch ein Pyrometer. In den Vorbereitungsmessungen in Labor wurden die Kristalle mit wiederholten Zyklen von "Sputtern" mit Ar Ionen und anschließendem Ausheilen bei Temperaturen von 600°C - 800°C im Fall von Ni und 800°C - 1200°C bei Pt gereinigt. Die Oberflächenordnung konnte mit LEED (low energy electron diffraction) und die Reinheit mit durch Aufnahme von Auger-Elektronen Spektren (AES) mit dem LEED Schirm kontrolliert werden. Die Hauptverunreinigungen C und S konnten unter die Nachweisgrenze von ca. 1-5% verringert werden. Um den C -Anteil auf den Pt Oberflächen zu beseitigen, wurden sie noch zusätzlich chemisch gereinigt: Durch Einlaß von $5 \cdot 10^{-7}$ Torr O_2 und Heizen des Kristalls auf ca. 600°C reagiert C zu CO und desorbiert. Anschließend muß der Kristall noch kurz auf 1200°C geheizt werden, um den Sauerstoff zu desorbieren.

Die erhaltenen LEED Bilder zeigten in allen Fällen das reziproke Gitter des Substrats mit gestochen scharfen Spots und geringem Untergrund. Eine Ausnahme bildet die (1x2) Rekonstruktion der Pt(110) Fläche, die sich deutlich im LEED Bild zeigte und nur bei reiner Oberfläche auftritt. In Abb. 13a ist es schematisch skizziert. Die Periodizität in [001] Richtung ist gegenüber der Volumenstruktur verdoppelt. Mögliche Erklärungen sind das Fehlen jeder zweiten Reihe

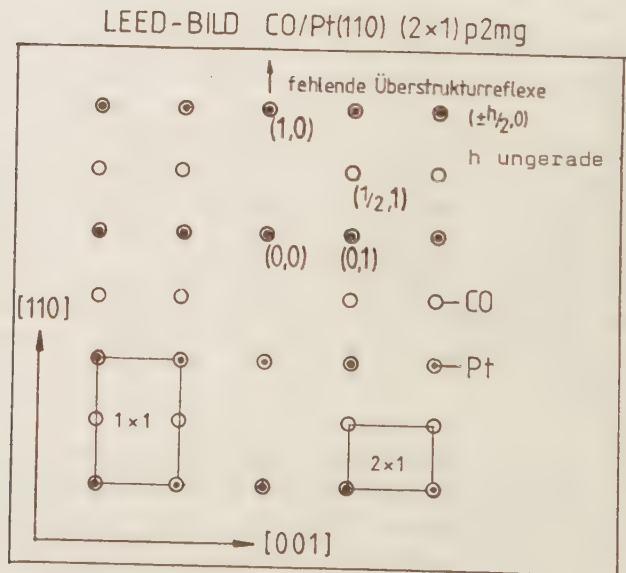
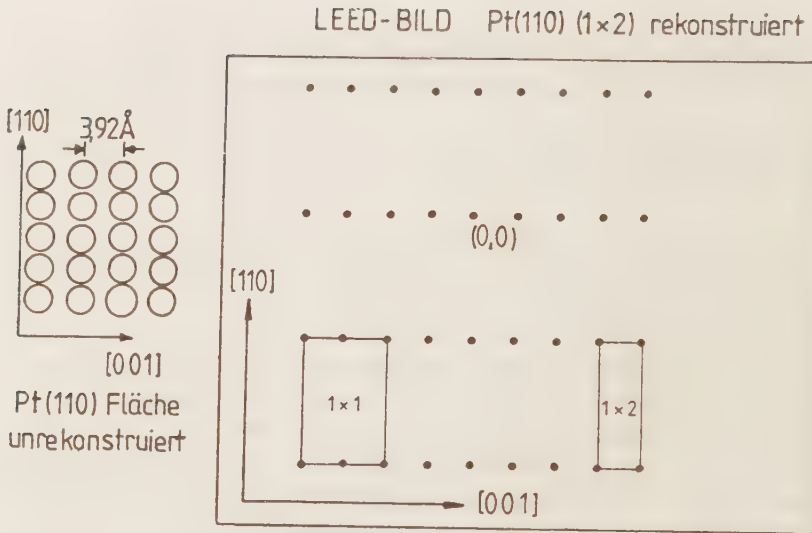
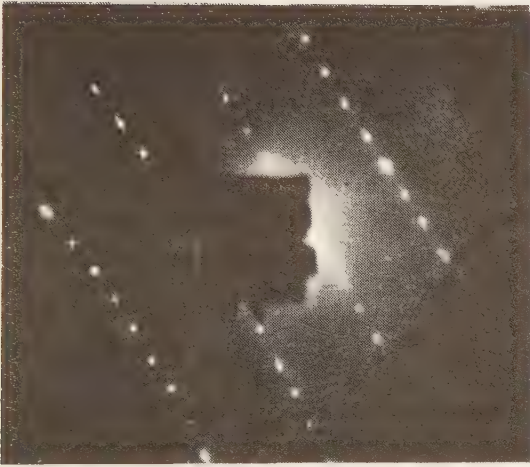
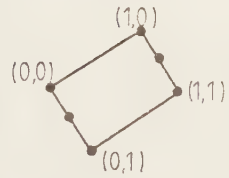


Abb 13 LEED Bilder von Pt(110)(schematisch) a) saubere Fläche b) CO bedeckt

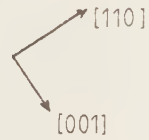
c



1x2 Rekonstruktion



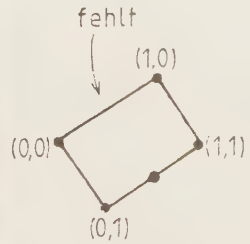
1x1 Zelle



d



(2x1) p2mg



1x1 Zelle

Abb. 13c,d Fotos der LEED Bilder von Abb. 13a,b

(missing-row-model) oder eine Translation dieser Reihe, so daß sägezahnartige Facetten entstehen /51/. Während der CO-Adsorption bei 300K findet ein reversibler $(1 \times 2) \longleftrightarrow (1 \times 1)$ Übergang statt und CO ist ungeordnet auf dieser Oberfläche adsorbiert. Wird dagegen die saubere Probe auf 600K geheizt und in einem CO Restgas von 10^{-7} Torr auf 300K abgekühlt, erhält man eine geordnete Adsorbatschicht. Das LEED Bild zeigt eine (2×1) Überstruktur, wie sie in Abb. 13b skizziert ist. Eine Besonderheit ist, daß jeder $(\pm h/2, 0)$ (h ungerade ganze Zahl) Reflex in $[110]$ Richtung ausgelöscht ist. Lambert erklärt das Entstehen durch "zickzack"-artige CO Reihen in $[110]$ /14/. Dadurch bildet sich eine Gleitspiegellinie und eine Verdoppelung der Periodizität in dieser Richtung aus. Die Gleitspiegellinie ist für das Verschwinden der halbzahligen $(\pm h/2, 0)$ Reflexe verantwortlich /14,52/. Diese Überstruktur wird in der Literatur mit $(2 \times 1)_{p1g1}$ bezeichnet /14-17/, in dieser Arbeit soll aber auf Grund der höheren Symmetrie des gefundenen Adsorptionsmodells (Kap.6.2) die Bezeichnungsweise $(2 \times 1)_{p2mg}$ benützt werden. Auf den entsprechenden und Pd Flächen konnte das LEED Bild ebenfalls beobachtet werden /53,54/.

Wird auf einer sauberen Ni(110) bei 300K CO adsorbiert, so ist das oben beschriebene (2×1) LEED Bild bei stationärem Druck von ca. 10^{-7} Torr CO zu beobachten. Wird das CO abgepumpt, verschwindet die geordnete Struktur und das (1×1) LEED Bild der ungeordneten Phase erscheint /55/. Bei der Adsorption von CO auf der sauberen Ni(100) Fläche bei 300K entsteht eine geordnete $c(2 \times 2)$ Überstruktur /7/. Bei Pt(111) zeigt sich im LEED Bild nur eine schwach ausgeprägte $c(4 \times 2)$ Überstruktur, die auf eine geringe Ordnung in der Adsorbatschicht hinweist /56/. Alle Experimente wurden bei 300K mit den oben beschriebenen, jeweils für diese Temperatur maximalen CO Bedeckungen durchgeführt.

Alle Photoemissionsmessungen zu den CO-Adsorbatsystemen wurden am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung, BESSY, in den Monaten März und April 1983 durchgeführt. Die Synchrotronstrahlung wird mit einem Toroidgitter-Monochromator (TGM 1) monochromatisiert /57/. Der nutzbare Photonenenergiebereich ist etwa 8-90eV und

wird mit zwei Gittern abgedeckt. Nachmessungen zu den "shape"-Resonanzkurven (Kap. 5.4) wurden während der Meßzeit im Frühjahr 1984 am TGM 3 Monochromator durchgeführt.

Wesentliche Teile der Messungen und Auswertungen zu den CO-Winkelverteilungsmustern sind bereits veröffentlicht worden /58/.

5.2 Energieniveaus der CO Orbitale

5.2.1 Bindungsenergie und Bindungscharakter

In Abb.17 ist ein winkelaufgelöstes Photoelektronenspektrum einer, mit CO belegten Pt(110) Fläche gezeigt. Die Überstruktur der Be- deckung war (2x1)p2mg. Deutlich sind nach dem scharfen Einsatz bei der Fermienergie E_F die Pt Valenzbänder bis zur Bindungsenergie von ca.6eV sichtbar. Die überragenden Strukturen bei $E_B \approx 9\text{eV}$ und 11.5eV entstehen durch die CO-Adsorption. In der Flanke des Maximums bei 9eV ist ein weiterer Zustand zu erkennen. Diese drei Niveaus entsprechen den 1π , 5σ und 4σ Orbitalen des molekularen CO (siehe z.B. /59/), die aber durch den Adsorptionsprozeß modifiziert werden. Durch An- wendung der Symmetrierauswahlregeln /46/ konnte nachgewiesen werden

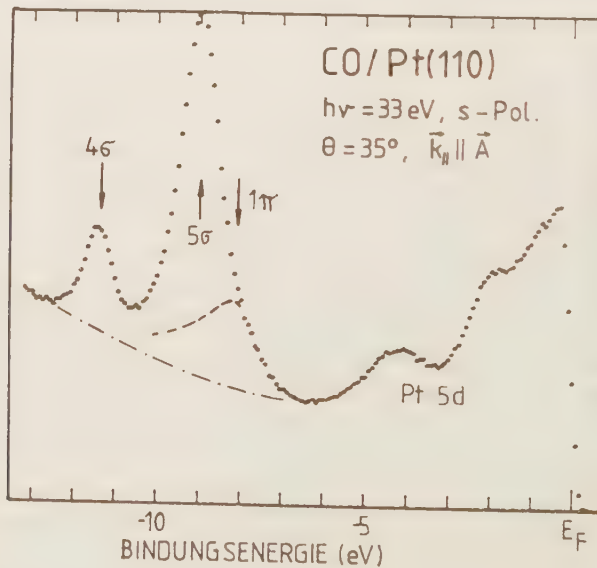


Abb. 14 Winkelaufgelöstes Photoemissionsspektrum von CO auf Pt(110) ((2x1)p2mg Überstruktur)

daß bei der Adsorption auf vielen d-Bandmetallen die Emission bei der tiefsten Bindungsenergie von dem 4σ Orbital, bei der mittleren vom 5σ Orbital und bei der kleinsten (Schulter) vom 1π Orbital stammt (z.B. /4,5,6/). Damit ist die Reihenfolge zwischen 1π und 5σ gegenüber der Gasphase vertauscht.

Aus vielen Untersuchungen zur CO-Adsorption wurde ein auf Blyndorder zurückgehendes Donator-Akzeptor Modell /60,61/ bestätigt. Wie in Abb. 15 dargestellt /62/, entsteht die Bindung durch einen Ladungstransfer aus dem höchsten besetzten Orbital des CO, das 5σ Orbital, in einen freien Valenzbandzustand des Metalls und einen Rücktransfer von Metallelektronen in das niedrigste unbesetzte (antibindende) Orbital des CO, das $2\pi^*$ Orbital. Da das 5σ Orbital am C-Atom konzentriert ist, legt das Modell eine senkrechte Adsorption nahe. Durch die Bindung durch das 5σ Orbital wird die energetische Lage dieses Niveaus abgesenkt. Dies gilt auch für das $2\pi^*$ Niveau (Bindung durch das d- oder sp-Band), so daß ein Teil der Zustandsdichte dieses

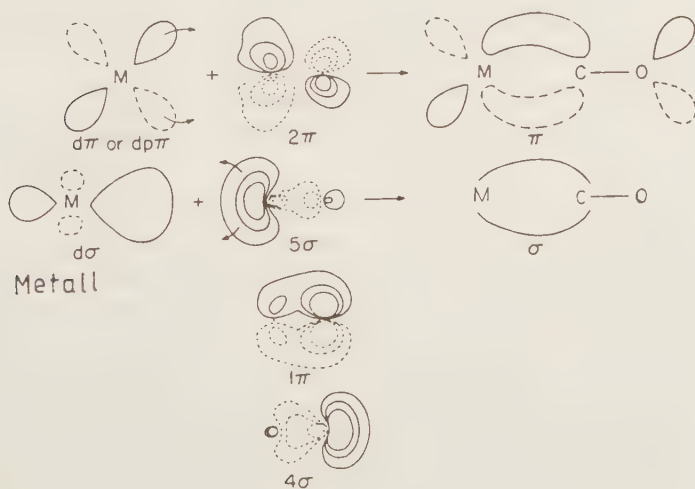


Abb. 15 Schematische Darstellung der CO Bindung an eine Übergangsmetall-
metalloberfläche im Orbitalbild /62/.

Niveaus unterhalb E_f ist und mit Elektronen bevölkert wird. Dies konnte mit Photoemission beobachtet werden./63/. Das Zentrum des ca.5.5eV breiten Niveaus wurde mit inverser Photoemission /64/ und mit laserinduziertem Ladungstransfer /65/ zu 2-3.5eV oberhalb E_f bestimmt. In einer neuen Arbeit von Bagus et al./66/ wird zumindest für nicht d-Bandmetalle eine Bindung ausschließlich durch das $2\pi^*$ Orbital vorgeschlagen.

In Tabelle 3 sind die Bindungsenergien der gemessenen CO-Adsorbatsysteme am Γ -Punkt (senkrechte Emission) angegeben. Das System CO/Pd(111) wurde in einer Kooperation mit R. Miranda und K. Wandelt gemessen /67/. Zu Vergleichszwecken wurden auch die Bindungsenergien der schwach gebundenen Systeme CO/Cu und CO/Al /5/ und der Gasphase /59/ angegeben. Die Gasphasenwerte beziehen sich auf das Vakuumniveau, die anderen auf das Fermi-niveau. Die Genauigkeit hängt wesentlich von der Bestimmung der Fermienergie ab und beträgt ca. 0.05eV(46,56) und 0.2eV(1 π ,Schulter!).

Tabelle 3 Bindungsenergien der CO Valenzniveaus (bezogen auf E_f bzw. auf das Vakuumniveau bei der Gasphase) und Adsorptionswärmen für verschiedene CO-Adsorbatsysteme.

CO adsorbiert auf:	Bindungsenergie(eV)						Bindungswärme(eV)
	56	1 π	46	46-1 π	46-56	$\frac{46-1\pi}{46-56}$	
Ni(100) c(2x2)	8.05	7.5	11.08	3.58	3.03	1.18	1.3/5/
Ni(110) (1x1)	8.0	7.5	11.0	3.5	3.0	1.17	1.1/55/
Pt(111) c(4x2)	8.82	8.1	11.89	3.79	2.57	1.47	1.1/68/
Pt(110)(2x1)p2mg	9.06	7.85	11.68	3.83	2.62	1.46	1.38/69/
Pt(110) (1x1)	9.08	8.0	11.75	3.75	2.67	1.4	-
Pd(111) c(4x2)	8.16	7.3	11.0	3.7	2.84	1.3	1.34/53/
Cu(100) schwache Chemisorpt.	8.2	8.65	11.8	3.15	3.6	0.87	0.6/5/
Al Physisorption /5/	8.9	11.9	14.6	2.7	5.7	0.47	-
Gasphase /59/	14.0	16.9	19.7	2.8	5.7	0.49	

Durch die Bindung wird die Energie des 56 Niveaus bezüglich der Gasphase stark abgesenkt. Wird durch die Chemisorption die C-O Bindung gelockert, so sollte der 1π Zustand, der diese Bindung im wesentlichen vermittelt, energetisch angehoben werden. Da das 46 Orbital entsprechend obigem Modells durch die Chemisorption relativ unbeeinflusst sein sollte, wurde vorgeschlagen, die Differenzen $E_{46} - E_{1\pi}$ und $E_{46} - E_{56}$ mit der Bindungsstärke zu korrelieren [70,71,5]. Die erste Differenz sollte mit wachsender Bindungsstärke steigen, die zweite fallen. Die Differenzen in Tabelle 3 bestätigen diese Tendenz, wenn die Werte der Gasphase mit denen der physisorbierten, schwach und stark chemisorbierten Phase verglichen werden. In der rechten Spalte wurden die Adsorptionswärmen für die verschiedenen Adsorbatsysteme angegeben. Zwischen den stark chemisorbierten Systemen, CO auf Ni, Pt, Pd, gibt es keine eindeutige Korrelation zwischen den Differenzen und den Adsorptionswärmen. Dies ist nicht sehr erstaunlich, denn eine Interpretation der Energieverschiebungen auf Grund der oben aufgeführten Anfangszustandsargumente ist problematisch: Photoelektronenspektroskopie ist eine Ionenspektroskopie [5] und das emittierte Elektron "sieht" ein mehr oder minder gut abgeschirmtes Loch im Endzustand (Relaxation). Die Abschirmung vergrößert sich, wenn das Molekül auf der Metallfläche adsorbiert ist. Wie in Tab. 3 ersichtlich, sind daher die gemessenen Bindungsenergien der 1π und 46 Orbitale zum Beispiel bei Ni um 3-4eV gegenüber der Gasphase geringer. Der Relaxationsanteil ΔE_{relax} der gesamten Energieverschiebung

$$\Delta E = \Delta E_{\text{initial}} + \Delta E_{\text{relax}}$$

ist im allgemeinen für jedes Orbital verschieden und erschwert eine Interpretation der Differenzen $E_{46} - E_{1\pi, 56}$ im Bild der Anfangszustandsenergieänderungen $\Delta E_{\text{initial}}$. Theoretische Arbeiten hierzu erhalten unterschiedliche Ergebnisse. Bagus et al. [71,72] berechnen für die CO Orbitale ähnliche aber zu kleine Relaxationen, während Ellis et al. [73] zu unterschiedlichen aber zu großen Relaxationen kommen. Rosèn et al. [74] betrachten CO auf verschiedenen Substraten (Ir, Ni, Pd, Pt) und berechnen Bindungsenergien der CO Orbitale als Funktion des innermolekularen C-O Abstands und der Adsorptionshöhe (z.B. Ni-C Abstand). Eine genauere Anwendung solcher Rechnungen auf obige Meßergebnisse könnte zu einem besseren Verständnis der Adsorptionsgeometrie führen. Die größere Differenz $E_{46} - E_{56} \approx 3.0\text{eV}$ bei

Ni im Vergleich zu $\approx 2.6\text{eV}$ bei Pt könnte auf eine bessere Abschirmung des $5d$ Niveaus bei Ni und eine damit verbundene geringere Bindungsenergie zurückzuführen sein. Doyen berechnet Energieänderungen durch Abschirmung beim $4d$ Orbital und erhält bei Ni eine höhere Verschiebung durch eine vergrößerte Abschirmung /75/.

5.2.2 Energiedispersion

Die elektronischen Zustände von periodisch angeordneten Adsorbaten können durch zweidimensionale Blochzustände beschrieben werden /76, 77/ und sind durch $\vec{k}_{\parallel}$, den Wellenvektor in der Oberflächenbrillouinzone (OBZ) des Adsorbats charakterisiert. Abb.16 zeigt die Dispersion der Energiebänder, die durch Überlappung der $4d$ und $5d+1\pi$ Orbitale von CO auf Ni entstehen. Die $5d$ und 1π Zustände sind bei Ni zu dicht, um vernünftig getrennt werden zu können. Die $c(2\times 2)$ Überstruktur ist in die Abbildung eingefügt. Die Molekülachse steht senkrecht zur Oberfläche (folgende Kapitel und /6/) und LEED-Daten favorisieren eine "on-top" Adsorption /78/. Das zugehörige LEED Bild und die erste OBZ sind ebenfalls in Abb.16 skizziert. Aus einem Satz von ADP's, die bei $\hbar\omega = 35\text{eV}$ aufgenommen wurden, wurden entlang der Richtungen $[110]$ ($\vec{\Gamma}-\vec{M}$) und $[100]$ ($\vec{\Gamma}-\vec{X}$) die Maxima der $4d$ und $5d+1\pi$ Peaks in den Spektren bei verschiedenen Emissionswinkeln θ abgelesen und mit Gl.(3.5) $k_{\parallel}$ berechnet. Beide Bänder haben bei $\vec{\Gamma}$ die tiefste Bindungsenergie und dispergieren zu geringeren Energien, wie es für Bänder, die aus geraden d Orbitalen abgeleitet sind, zu erwarten ist. (siehe Kap.6). Die Umkehrpunkte sind jeweils die hochsymmetrischen Punkte $\vec{M}$ und $\vec{X}$ auf den Zonenrändern. Die Dispersion ist relativ gering und die Bandbreiten sind in Tabelle 4 aufgelistet.

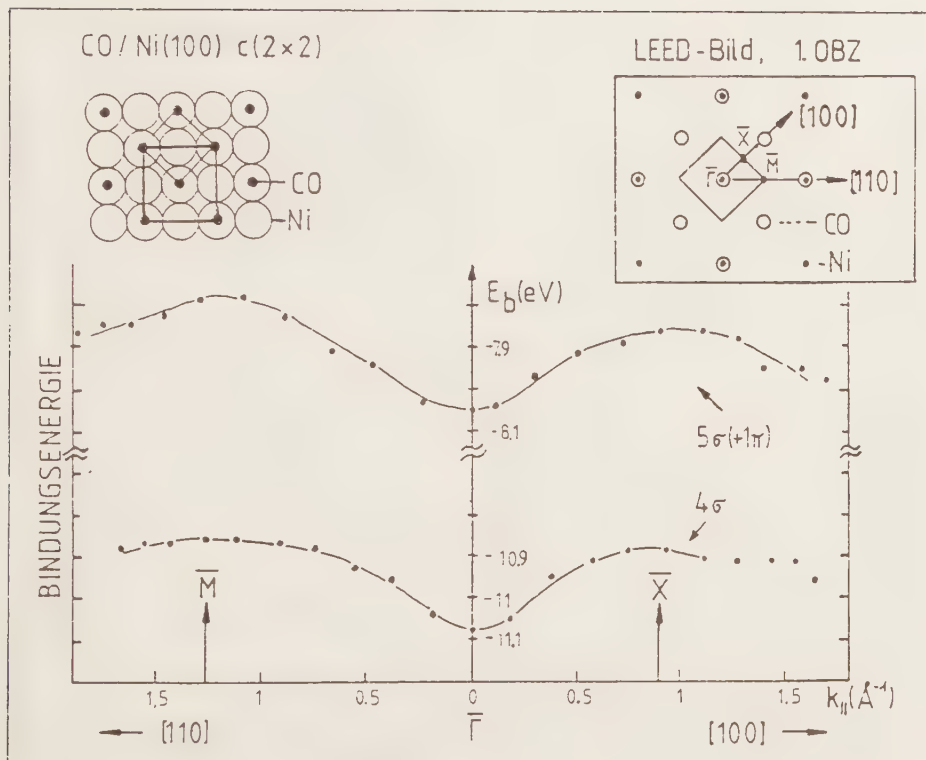


Abb. 16 Energiedispersion der 4σ und 5σ + 1π Niveaus von CO auf Ni(100) c(2x2).

In Abb.17 sind die Energiedispersionen der 1π, 5σ und 4σ Niveaus von CO auf Pt(111) dargestellt. CO adsorbiert ebenfalls in einer senkrechten Geometrie (folgende Kapitel und /79/), und für die Adsorptionsplätze werden sowohl "on-top" als auch Brückenplätze angenommen /56/. Es können drei, jeweils um 120° gedrehte Domänen auftreten. Bei 300K wird ein LEED Bild mit nur schwachen und diffusen Überstrukturreflexen beobachtet. In Abb.17 ist das LEED Bild mit den drei überlagerten Oberflächenbrillouin-zonen und den zwei

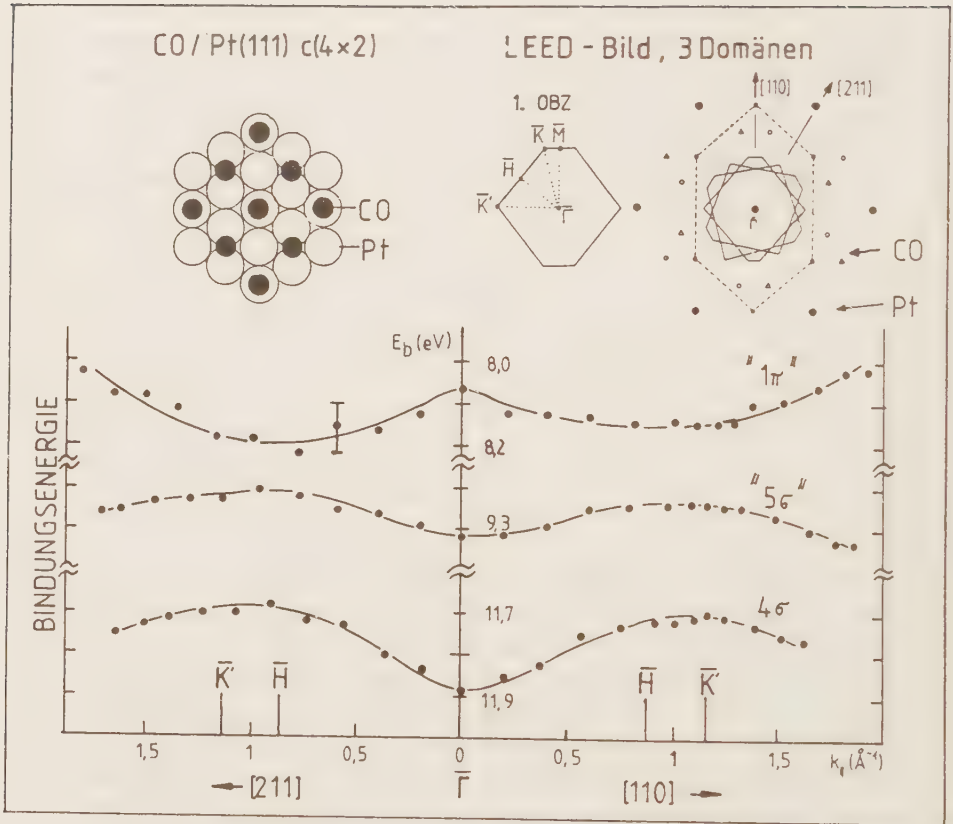


Abb. 17 Energiedispersionen der 1 π , 5 σ und 4 σ Niveaus von CO auf Pt(111) c(4x2).

Meßrichtungen [110] und [211] auf der (111)-Fläche skizziert. Der Verlauf der Dispersion der 5 σ und 4 σ Bänder ist ähnlich wie bei Ni, das 1 π Band, das hier als Schulter im 5 σ Peak zu trennen ist, dispergiert in entgegengesetzter Richtung. Durch die drei überlagerten Überflächenbrillouinzone entsteht kein scharfer Zonenrand und die Bänder kehren in beiden Richtungen bei $k_{\parallel} \approx 1 \text{ Å}^{-1}$ um. Die Bandbreiten sind in Tabelle 4 aufgeführt.

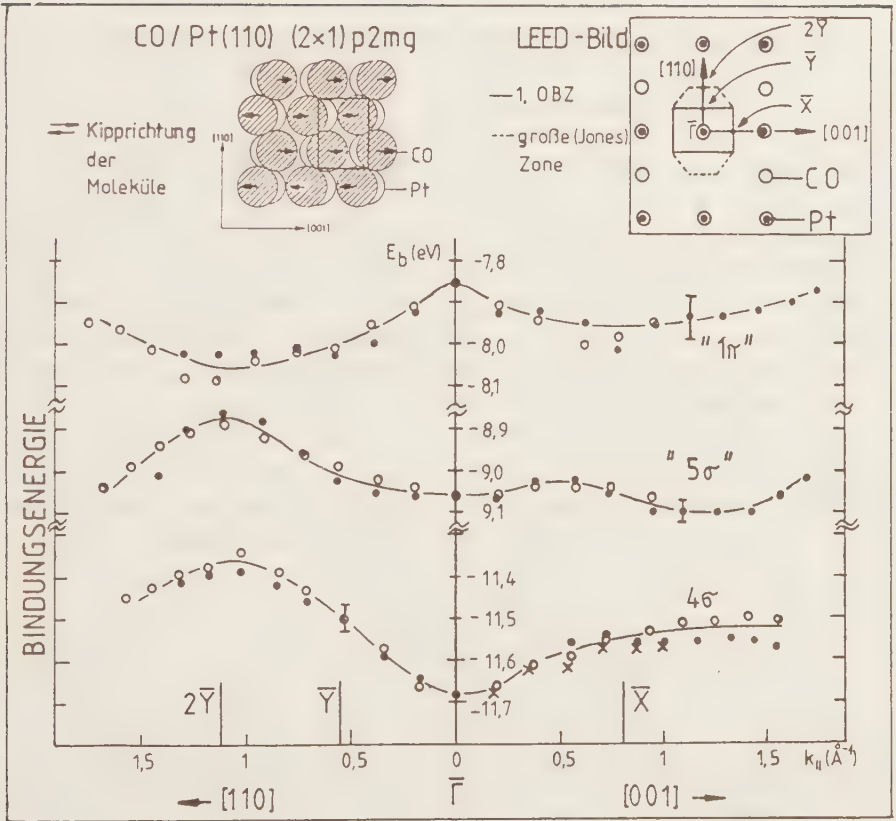


Abb. 18 Energiedispersionen der 1 π , 5 σ und 4 σ Niveaus von CO auf Pt(110) (2x1)p2mg.

Abb.18 zeigt die Energiedispersionen der 4 σ , 5 σ und 1 π Niveaus von CO auf Pt(110) entlang den Meßrichtungen [110] und [001]. Als Vorgriff auf spätere Kapitel ist hier das Adsorptionsmodell für die (2x1)p2mg Überstruktur zusammen mit dem LEED Bild zur Orientierung eingezeichnet. Die vollen und offenen Kreise (bzw. auch Kreuze) sind Meßpunkte für verschiedene Adsorbatschichten und verdeutlichen die

Reproduzierbarkeit. Bemerkenswerterweise sind die Umkehrpunkte der Bänder in $[110]$ Richtung nicht bei $\bar{Y}$ auf dem Zonenrand der (2×1) OBZ, sondern bei dem doppelten $k_{||}$ Wert $2\bar{Y}$. Durch die Gleitspiegellinie kann, wie in Kap.6.4 genau erläutert, die (2×1) CBZ zu einer großen, der Jones-Zone erweitert werden. Die Bandbreiten der Bänder in $[001]$ Richtung ist wesentlich geringer als in $[110]$ Richtung. Das 46 Band verharrt auf einem Plateau bei $\bar{X}$ und beim 56 Band ist sogar eine geringe gegenläufige Dispersion zu beobachten. Dies steht sicherlich im Zusammenhang mit der, durch die Winkelverteilungsmuster gefundenen Kippung der Molekülachse in $[001]$ Richtung. Eine ausführliche Diskussion, insbesondere der 46 Dispersion wird in Kap.6 durchgeführt.

Tabelle 4 Bandbreiten der aus den CO Niveaus abgeleiteten Bänder (eV). Die relative Genauigkeit der Ablesung beträgt ca. ± 0.02 eV (46,56) und ± 0.08 eV (1π).

	CO/Ni(100) c(2x2)		CO/Pt(111) c(4x2)		CO/Pt(110)(2x1) p2mg	
	$[110](\bar{r}-\bar{m})$	$[001](\bar{r}-\bar{x})$	$[211]$	$[110]$	$[110](\bar{r}-\bar{y})$	$[001](\bar{r}-\bar{x})$
1π						
	0.27	0.19	0.14	0.1	0.2	0.11
56			0.12	0.09	0.18	< 0.05
46	0.24	0.21	0.2	0.19	0.32	0.17

5.3 Messung und Auswertung der Winkelverteilungsmuster (ADP's)

5.3.1 Messung von ADP's

In Abb.19 ist ein winkelintegriertes Spektrum von CO auf Ni(100) dargestellt. Es wurde mit s-polarisiertem Licht der Energie 35eV aufgenommen. Klar sind erneut die 4σ und die fast entarteten 5σ und 1π Zustände zu erkennen. Sie liegen auf einem strukturlosen Untergrund von inelastisch gestreuten Elektronen. Um die Winkelverteilung der Intensität in diesen Maximas zu messen, wurden ADP's bei den entsprechenden kinetischen Energien aufgenommen. Zusätzlich wurde in einem ADP bei einer Energie knapp unterhalb des 4σ Niveaus die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen gemessen (Unter-

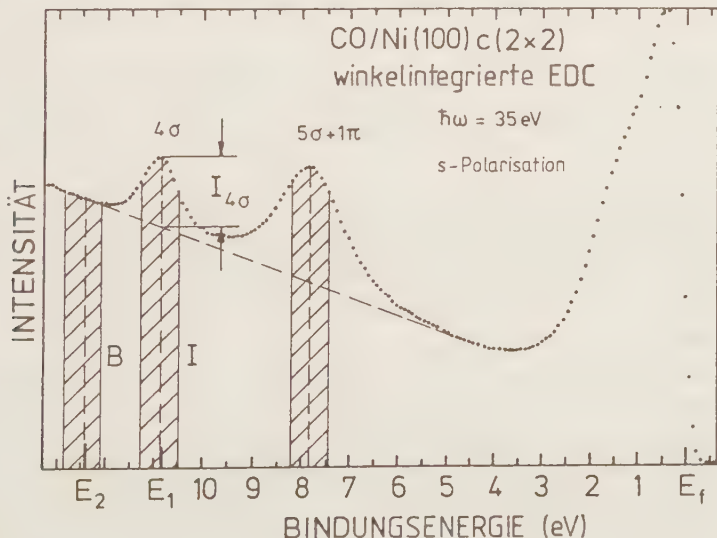


Abb. 19 Winkelintegrierte EDC von CO/Ni(100). Die schraffierten Bereiche geben die Intensitäten I und B (Untergrund) an, die als Winkelverteilungsmuster (ADP's) aufgenommen wurden.

grund). Das Energiefenster des Bandpasses des Analysators wurde bei diesen Messungen auf ca. 0.6eV geöffnet, um Intensitätsverschiebungen durch die Dispersion der CO Zustände auszuschließen. Die ADP's entstanden durch eine Aufintegration der Lichtintensität am Phosphorschirm von ca. 18sec in einer kombinierten Summation von Bildern in der SIT-Kamera, Bildspeichergerät und Rechner /3/.

5.3.2 Korrektur der ADP's

Die aufgenommenen ADP's zeigen aus folgenden Gründen noch nicht die echte Winkelverteilung der Emission aus den 46 und 56 Orbitalen:

- (a) Die Transmission des Analysators und die Verstärkung der Mikrokanalplatten sind nicht für alle Winkel gleich. Die Intensitätsverteilung einer isotropen Emission erscheint daher inhomogen.
- (b) Durch die Projektion einer Kugelfläche (zusätzlich durch die elliptische Abbildung noch verzerrt, Abb.4) auf den ebenen Phosphorschirm ist die Größe des Flächenelements dA , das einem differentiellen Raumwinkel $d\Omega$ entspricht, von der Position auf dem Schirm abhängig.
- (c) Der Emission aus den 46 und 56 Orbitalen ist ein großer Untergrund inelastisch gestreuter Elektronen überlagert.

Diese Schwierigkeiten können überwunden werden, indem die ADP's des 46 und 56 Orbitals durch ein ADP geteilt werden, das nur inelastisch gestreute Elektronen enthält und bei einer Energie leicht unterhalb des 46 Zustands aufgenommen wird (Abb.19). Bezeichnet man mit $A(\theta, \phi)$ die "Intensitätsverzerrungsfunktion", die die Inhomogenitäten durch die Abbildung (a) und Projektion (b) beschreibt, und mit $B(\theta, \phi, E_1)$ die Intensität der gestreuten Elektronen bei der Energie E_1 , so setzt sich das gemessene ADP des 46 Orbitals

$I(\theta, \phi, E_1)$ aus der Summe der Untergrundelektronen und der 46-Elektronen I_{46} zusammen.

$$I(\theta, \phi, E_1) = [I_{46}(\theta, \phi, E_1) + B(\theta, \phi, E_1)] A(\theta, \phi) \quad (5.1)$$

Nimmt man an, daß die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen für zwei benachbarte Energien E_1 und E_2 gleich ist,

$$B(\theta, \phi, E_1) = c \cdot B(\theta, \phi, E_2) \quad c = \text{const.} \quad (5.2)$$

so erhält man durch Normieren des gemessenen ADP's I mit dem Untergrund-ADP $B(\theta, \phi, E_2) \cdot A(\theta, \phi)$ die Winkelverteilung der 46-Elektronen geteilt durch die Winkelverteilung der gestreuten Elektronen.

$$\frac{I(\theta, \phi, E_1)}{B(\theta, \phi, E_2) \cdot A(\theta, \phi)} = \frac{I_{46}(\theta, \phi, E_1) + B(\theta, \phi, E_1)}{B(\theta, \phi, E_2)}$$

$$\longrightarrow \frac{I_{46}}{B(E_2)} = \frac{I}{B(E_2) \cdot A} - c \quad (5.3)$$

Der Streuuntergrund läßt sich also durch eine Subtraktion einer Konstanten c , die aus der EDC aus Abb.19 ablesbar ist, aus den normierten ADP's abtrennen. Die Intensitätsverzerrungen A kürzen sich heraus. Die Annahme (5.2) ist für geringe Energiedifferenzen $E_1 - E_2$ sicherlich gut erfüllt. Eine stärkere Annahme über den Untergrund B muß jedoch getroffen werden, um die Winkelverteilung I_{46} zu erhalten: Die Winkelverteilung der inelastisch gestreuten Elektronen ist im Inneren des Substrats isotrop.

$$B(\theta_{in}, \phi_{in}) = \text{const} \quad (5.4)$$

Diese Annahme kann sicherlich dann nicht getroffen werden, wenn Extremwerte in der Dichte der Endzustände auftreten. Dies ist für Ni in unseren Energiebereichen nicht beobachtet worden, aber bei Pt gibt es in den Spektren einen Endzustandseffekt bei $E_k \approx 10-11 \text{ eV}$. Bei diesen Energien wurde jedoch kein ADP aufgenommen. Im Fall von Ni sind bei $\hbar\omega = 100 \text{ eV}$ geringe Anisotropien ($\leq 15\%$) in der Emission der inelastisch gestreuten Elektronen gefunden worden, die als "gerichtete Erinnerungseffekte" der Ni 3d Photoemission interpretiert worden sind /80/. Die Annahme (5.4) wird dennoch eine vertret-

bare Näherung für die Auswertung sein.

Die inelastisch gestreuten Elektronen werden beim Verlassen des inneren Potentials V_0 des Substrats gebrochen,

$$\sqrt{E} \cdot \sin \theta = \sqrt{(E - V_0)} \cdot \sin \theta_{in} \quad (5.5)$$

wobei E die kinetische Energie und $\theta_{in}(\theta)$ die Polarwinkel innerhalb (außerhalb) des Substrats sind. Durch die Brechung wird auch die Intensität in einem Raumwinkelement innerhalb der Probe $I(\theta_{in}, \phi_{in}) d\Omega_{in}$ in die entsprechende außerhalb $I(\theta, \phi) d\Omega$ abgebildet /43,81/. Für die differentiellen Raumwinkelemente gilt:

$$d\Omega = \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\phi = \frac{E - V_0}{E} \cdot \left[1 - \frac{V_0}{E \cos^2 \theta} \right]^{1/2} d\Omega_{in} \quad (5.6)$$

Damit wird eine isotrope Winkelverteilung der gestreuten Elektronen im Substrat zu einer, in θ anisotropen Winkelverteilung $B(\theta)$ im Vakuum.

$$B(\theta_{in}, \phi_{in}) = \text{const} = c_0 = B(\theta) \frac{d\Omega}{d\Omega_{in}} \quad (5.7)$$

Im allgemeinen wird sich das innere Potential am CO V' von dem inneren Potential des Substrats V_0 unterscheiden, und die Elektronen aus den CO Orbitalen werden eine Brechung entsprechend V' erleiden. Da wir später in der Diskussion die gemessenen Winkelverteilungen mit gerechneten der Emission von freien und orientierten CO Molekülen vergleichen, soll schon mit einer Korrektur der ADP's die Brechung der Elektronen aus adsorbiertem CO berücksichtigt werden. Durch Rückrechnung der Brechung soll aus den gemessenen Winkelverteilungen im Außenraum die Winkelverteilung der Emission am freien CO gewonnen werden. Aus dem normierten ADP der Gl.(5.3) der Elektronen im Außenraum läßt sich die Winkelverteilung der 46 Emission am Molekül $I_{46}(\theta', \phi)$ herleiten.

$$\frac{I_{46}(\theta, \phi) d\Omega}{B(\theta) d\Omega} = \frac{I_{46}(\theta', \phi) d\Omega'}{c_0 d\Omega_{in}} \sim I_{46}(\theta', \phi) \frac{d\Omega'}{d\Omega_{in}} \quad (5.8)$$

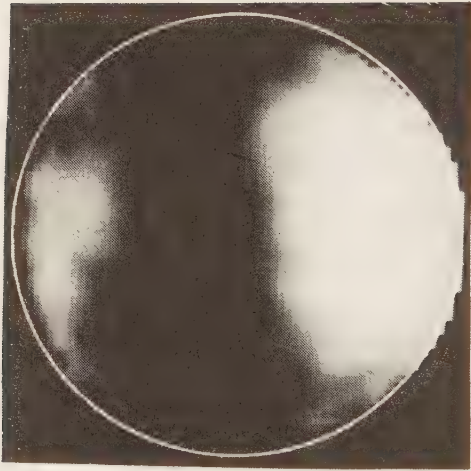
θ' und $d\Omega'$ beziehen sich auf die Winkel im Potential V' .

Die Winkelverteilung der $4d$ Emission am CO gewinnt man, wenn das Verhältnis $d\Omega'/d\Omega_{in}$ mit Gl.(5.6) ausgewertet und die Winkelbrechung $\theta' \rightarrow \theta$ entsprechend Gl.(5.5) eingesetzt wird. Aus der Meßgröße $I_{4d}(\theta, \phi)/B(\theta)$ erhält man so auf einfache Weise:

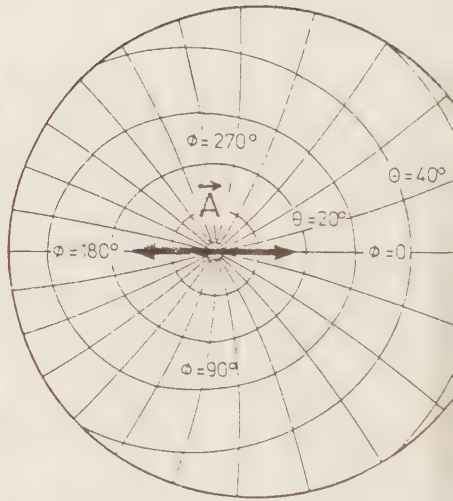
$$I_{4d}(\theta', \phi) \sim \frac{I_{4d}(\theta, \phi)}{B(\theta)} \left[\frac{E - V'}{E - V_0} \cdot \frac{E \cdot \cos^2 \theta - V'}{E \cdot \cos^2 \theta - V_0} \right]^{1/2} \quad (5.9)$$

5.3.3 ADP der Emission aus dem $4d$ Orbital von CO/Ni(100)

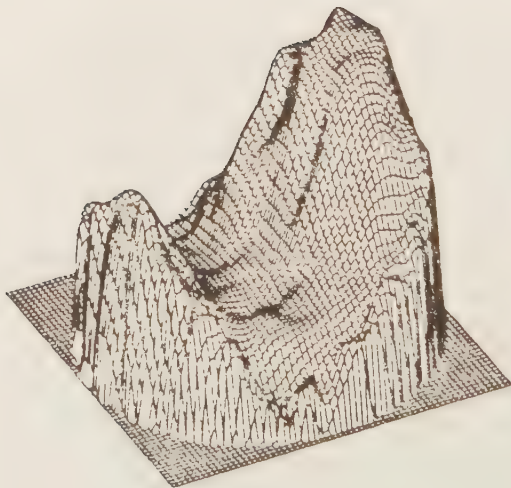
Abb. 20 zeigt ein unkorrigiertes ADP I_{4d}/B der $4d$ Photoelektronen von CO auf Ni(100). Es wurde mit einer Photonenenergie von 50eV und s-Polarisation aufgenommen. Bei dieser hohen Energie sind die Brechungseffekte gering und die getroffenen Annahmen über den Untergrund (Gl.(5.2) und (5.4)) besser erfüllt. Die Intensitätsverteilung im Foto von Abb.20a ist auch in einem 3-D Bild (c) und quantitativ in einem Höhenlinienbild (d) gezeichnet. In Abb.20b ist das zugehörige (θ, ϕ) Netz dargestellt. Deutlich sind zwei Emissionsmaxima in den Azimutalwinkeln $\phi=0^\circ$ und 180° zu sehen. Sie sind durch einen Bereich geringer Emission entlang $\phi=90^\circ(270^\circ)$ getrennt. Das linke Maximum ist nicht voll im Akzeptanzkonus des Analysators enthalten. Der $\vec{A}$ -Vektor des Lichts liegt bei 100% s-Polarisation, die im Experiment aber nicht realisiert ist, in der Richtung $\phi=0^\circ(180^\circ)$ und ist in das (θ, ϕ) Netz eingezeichnet. Das ausgeprägte Minimum liegt in der Einfallsebene des Lichts, senkrecht zu $\vec{A}$. Dies ist eine Folge der Auswahlregeln mit s-polarisiertem Licht. Wie in Kap. 3.3 dargestellt, ist Emission in eine Spiegelebene für gerade Zustände verboten, wenn keine Komponente von $\vec{A}$ in dieser Ebene



a



b



c



d

Abb. 20 Winkelverteilungsmuster (ADP) der Emission aus dem 46 Orbital von CO/Ni(100); $\hbar\omega = 50\text{eV}$, ca. 87% s-Polarisation

enthalten ist. Dies ist für reine s-Polarisation in der Einfallsebene des Lichts der Fall, für die $\vec{A} \perp \vec{k}_y$ gilt ("verbotene Geometrie"). In der dazu senkrechten Ebene ist $\vec{A} \parallel \vec{k}_y$ und Emission aus geraden Zuständen ist erlaubt ("erlaubte Geometrie"). Die Bezeichnungen "erlaubte" und "verbotene Geometrie" erhalten ihre Bedeutung im Fall von senkrecht adsorbierten Molekülen mit ungestörten σ Orbitalen, die zylindersymmetrisch und daher gerade in Bezug auf jede Spiegelebene sind, die die Probenormale enthält /82/. In dem ADP des 46 Orbitals ist diese Auswahlregel klar erfüllt. Geringe Emission tritt in der Einfallsebene des Lichts auf ($\vec{A} \perp \vec{k}_y$) und die zwei Emissionskeulen liegen in der senkrechten Ebene, die $\vec{A}$ enthält ($\vec{A} \parallel \vec{k}_y$). Die azimutale Orientierung der Probe wurde so gewählt, daß $\vec{A}$ in der [100] Oberflächenrichtung lag. Für eine $c(2 \times 2)$ Überstruktur sind daher die Einfallsebene des Lichts und die senkrechte Ebene dazu Spiegelebenen des gesamten CO-Substrat Systems. Die azimutale Orientierung der Probe hat jedoch bei senkrechtem CO vernachlässigbaren Einfluß auf die Emission des 46 und sogar des 56 Orbitals. Dies wurde im Fall von CO/Pd(111) gezeigt /67/.

Die Restemission in die verbotene Geometrie ist, wie in der Diskussion gezeigt wird, auf die unvollständige Polarisation des Lichtes zurückzuführen.

5.3.4 Polardiagramme der Winkelverteilung

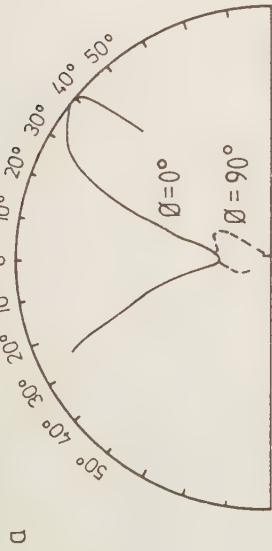
Für einen quantitativen Vergleich der ADP's mit der Theorie werden Intensitätsverteilungen als Funktion des Polarwinkels $I(\theta', \phi_0 \text{ fest})$ (Polarwinkelverteilungen) und als Funktion des Azimutalwinkels $I(\theta_0 \text{ fest}, \phi)$ (Azimutalwinkelverteilungen) gezeichnet. Die Winkelverteilungen sind gemäß Gl.(5.9) korrigiert, um die Brechung am inneren Potential des CO V' zu berücksichtigen. Berechnete Werte für V' stehen nicht zu Verfügung. Doyen argumentiert, daß eine vermehrte Abschirmung V' verringert und benützt in einer Arbeit über Ionisationsenergien den Wert $V' = -4.5 \text{ eV} / 75,83\%$. Anpassungen von LEED-Rechnungen an Messungen wurden mit einem Wert von -7 eV durchgeführt $/78\%$. Für die Korrektur der eigenen Ergebnisse sind die Werte $V' = -5 \text{ eV}$ und $V_0(\text{Ni}) = -12.5 \text{ eV} / 78\%$ benützt worden. Die Brechungseffekte sind bei den auftretenden kinetischen Energien nicht stark (maximal einige Grad) und somit hängen die Auswertungen nicht kritisch von der Wahl der Parameter ab.

Abb.21a zeigt die Polarwinkelverteilung des ADP's von Abb.20 (46, CO/Ni(100)) entlang der Richtung parallel $\vec{A}$, $\phi = 0^\circ (180^\circ)$ (durchgezogene Linie) und entlang der senkrechten Richtung $\phi = 90^\circ (270^\circ)$ (gestrichelt). Die Azimutalwinkelverteilungen sind in Abb.21b dargestellt. Die Hauptmaxima der Emission treten bei $\theta = 35-36^\circ$ in der Richtung $\phi = 0^\circ (180^\circ)$ auf, und ein schwaches ist in der Richtung $\phi = 0^\circ$ bei $\theta \approx 24^\circ$ zusehen. Das Winkelverteilungsmuster ändert sich nur unwesentlich bei Änderung der Photonenenergie. Die Lage der Maxima wandert zu $\theta \approx 30^\circ$ bei $\hbar\omega = 35 \text{ eV}$.

Wird die Probe um die y-Achse in der Probenebene um den Winkel $\beta = 25^\circ$ gedreht (siehe Abb.4), entsteht eine gemischte s,p-Polarisation und das Winkelverteilungsmuster ändert sich drastisch. Dies wird besonders bei $\hbar\omega = 35 \text{ eV}$ deutlich, bei der der Wirkungsquerschnitt für die Ionisation des 4σ Orbitals resonanzartig überhöht ist ("shape-Resonanz", Kap.5.4). Abb.22a zeigt die Polarwinkelverteilungen entlang der Richtung $\phi = 0^\circ (180^\circ)$ (durchgezogene Linie) und $\phi = 90^\circ (270^\circ)$ (gestrichelt), und die Azimutalwinkelverteilungen sind in Abb.22b dargestellt. Es tritt nun eine starke Emission in senkrechter Rich-

experimentelle Polarwinkelverteilungen

$h\nu = 50\text{ eV}$



Rechnungen

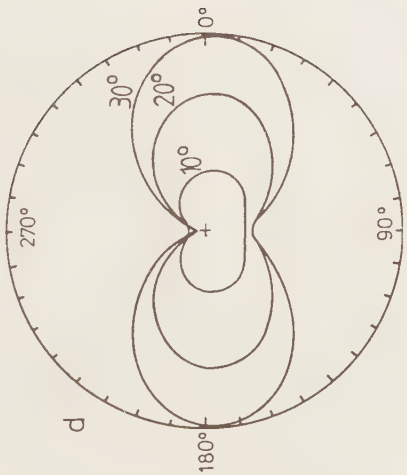
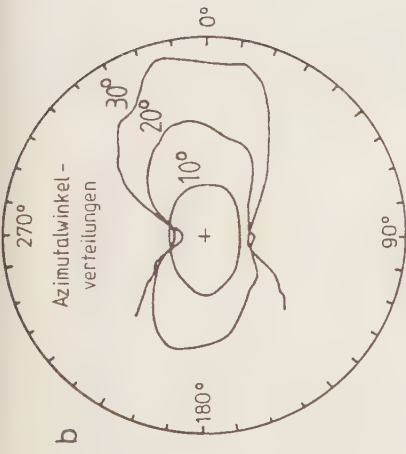
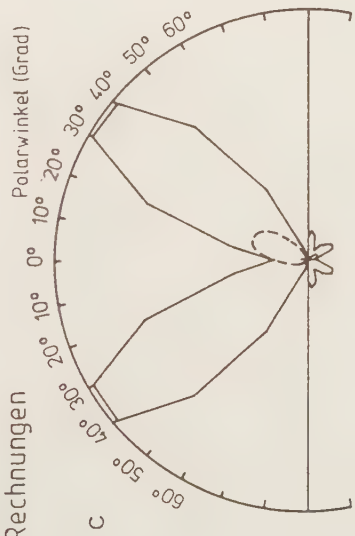


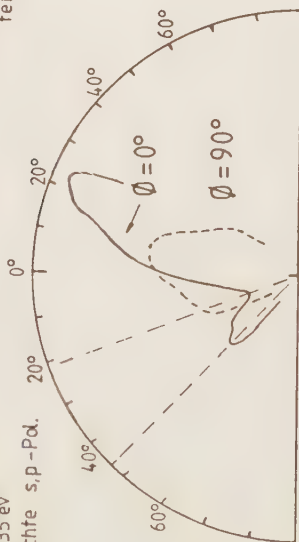
Abb. 21 Gemessene (a),(b) und berechnete (c),(d) Polar- und Azimutalwinkelverteilungen der Emission aus dem 46 Orbital von $\text{Co/Ni}(100)$. $\hbar\omega = 50\text{ eV}$ und ca. 87% s-Polarisation

experimentelle Polarwinkelverteilungen

$h\nu = 35 \text{ eV}$

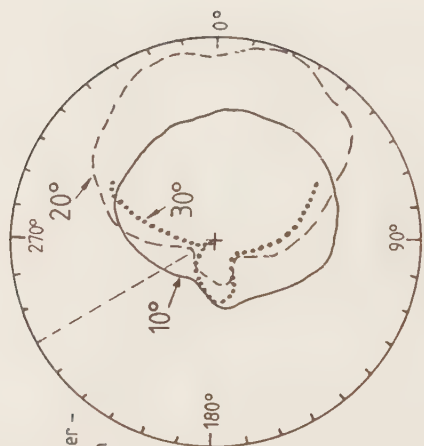
gemischte s,p-Pol.

a



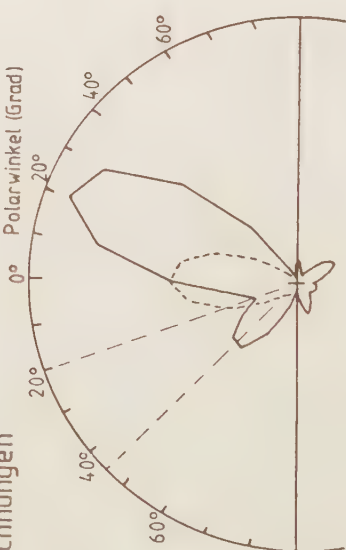
Azimuthalwinkelverteilungen

b



Rechnungen

c



d

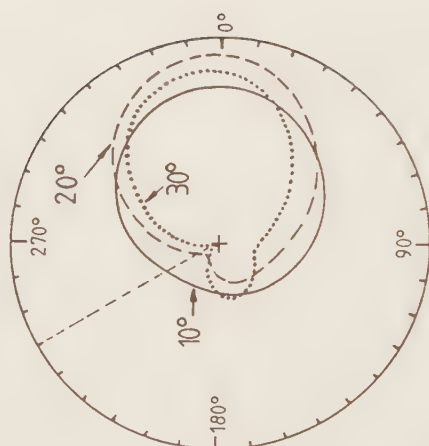


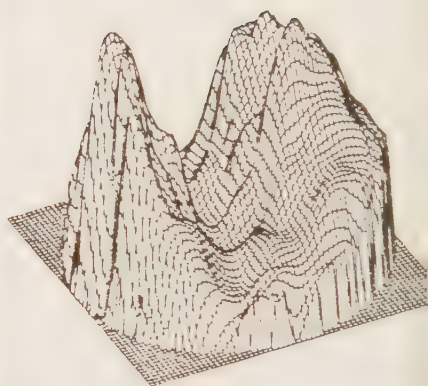
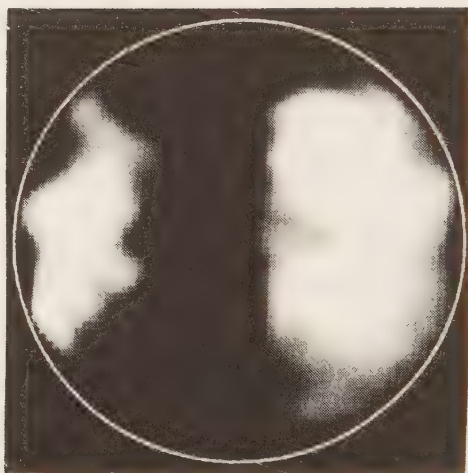
Abb. 22 Gemessene (a),(b) und berechnete (c),(d) Polar- und Azimutalwinkelverteilungen der Emission aus dem $4d$ Orbital von $\text{CO/Ni}(100)$. $h\nu = 35 \text{ eV}$; gemischte s,p-Polarisation

tung auf und die Lage und Intensität der Emissionskeulen in der Richtung $\phi=0^\circ$ sind völlig asymmetrisch. Das Minimum liegt bei $\theta \approx 20^\circ$ und ein starkes Maximum erscheint bei 20° , ein schwächeres bei $\sim 45^\circ$. In den Azimutalwinkelverteilungen ist dies ebenso zu beobachten; die Kurven $\theta=20^\circ$ und 30° durchlaufen außerdem ein markantes Minimum bei $\phi=240^\circ$. Dies ist eine Folge der komplizierten Orientierung von $\vec{A}$ in dieser Polarisation.

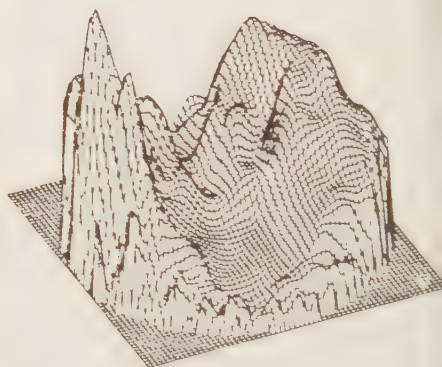
5.3.5 Vergleich von CO/Pt(111) mit CO/Pt(110) (2x1)p2mq

5.3.5.1 Emission aus den 56 Orbitalen

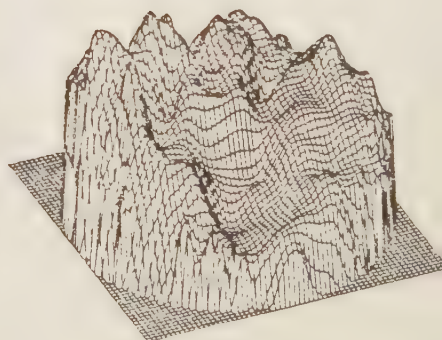
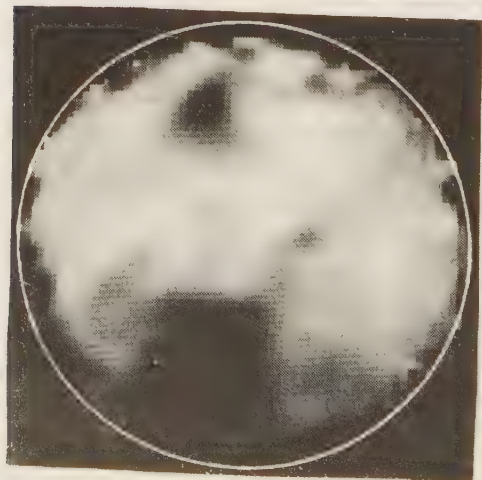
Das 56 Niveau ist im Fall von CO/Pt viel stärker energetisch vom 1π Zustand getrennt, als bei CO/Ni und kann daher ohne starke Beimischung des 1π Zustands sichtbar gemacht werden. Für diese Messungen wurde s-polarisiertes Licht der Energie 33eV verwendet, bei der das Maximum der shape-Resonanz für dieses Orbital liegt. In Abb.23a ist ein ADP der Emission vom 56 Orbital von CO/Pt(111) dargestellt. Es ähnelt in der Grobstruktur dem 46 ADP von CO/Ni(100). In Abb.23b,c sind zwei ADP's der 56 Emission von CO/Pt(110) abgebildet, die für zwei verschiedene azimutale Orientierungen der Probe aufgenommen wurden. Für Abb.23b wurde die Geometrie so gewählt, daß $\vec{A}$ parallel zur $[110]$ Oberflächenrichtung ist und in Abb.23c wurde die Probe um 90° um die Normale gedreht (z-Achse). $\vec{A}$ liegt in diesem Fall parallel $[001]$. Die wesentlichen Strukturen der beiden ersten ADP's gleichen sich: zwei Maxima in der Richtung parallel $\vec{A}$ ($\phi=0^\circ$) werden durch eine Linie geringer Emission senkrecht zu $\vec{A}$ getrennt. In dritten ADP (c) tritt dagegen starke Emission in senkrechter Richtung auf.



c 5σ : CO/Pt(111)



b 5σ : CO/Pt(110) ; $\bar{A}||[110]$



c 5σ : CO/Pt(110) ; $\bar{A}||[001]$

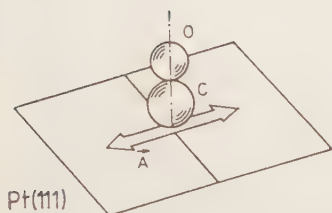


Abb. 23 (vorige Seite)

Winkelverteilungsmuster der Emission aus dem 5σ Orbital von CO auf Pt Flächen. $\hbar\omega = 33\text{eV}$, s-Polarisation

(a) CO/Pt(111)

(b) CO/Pt(110) mit $\vec{A}$ parallel $[110]$

(c) CO/Pt(110) mit $\vec{A}$ parallel $[001]$

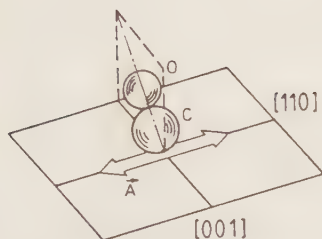


Abb. 24 (links)

"Intuitive" Erklärungsmöglichkeit der ADP's von Abb.23 mit in $[001]$ Richtung gekippten CO Molekülen.

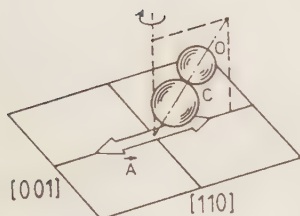
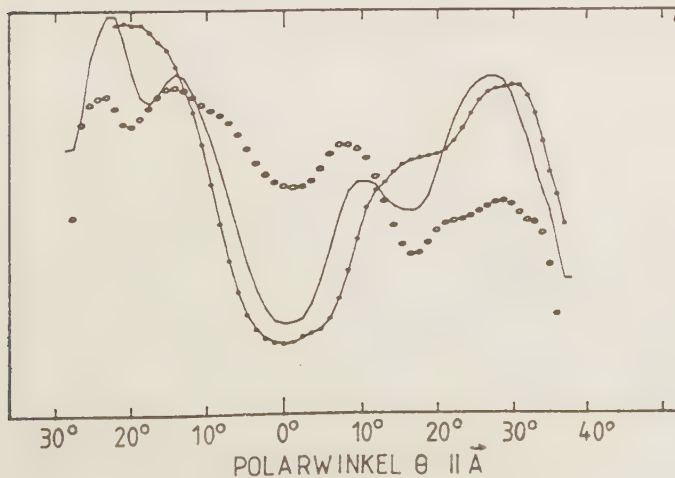


Abb. 25 (unten)

Polarwinkelverteilungen der Intensität aus den ADP's von Abb.23 entlang der Richtung $\varphi=0^\circ(180^\circ)$ ($\vec{k}_y \parallel \vec{A}$)



Eine Erklärung, die sich intuitiv für die völlige Änderung der Winkelverteilung bei Drehung der Pt(110) Probe um die Normale um 90° anbietet, sind in einer Richtung gekippte Moleküle, wie es in Abb.24 skizziert ist. Im Fall $\vec{A} \parallel [110]$ existiert keine Komponente von $\vec{A}$ in Molekülachse ähnlich wie für senkrecht stehendes CO auf Pt(111). Für den Fall $\vec{A} \parallel [001]$ gibt es dagegen eine Komponente von $\vec{A}$ in Molekülachse wenn CO in diese Richtung gekippt ist. Folglich kann auch Emission in die senkrechte Richtung auftreten.

In Abb.25 sind die Polarwinkelverteilungen der Intensität aus den 56 ADP's entlang der Richtung $\phi=0^\circ(180^\circ)$ parallel $\vec{A}$ gezeichnet. Bemerkenswert ist noch neben den schon behandelten Unterschieden in den Grobstrukturen die Existenz zweier kleiner Minima symmetrisch um $\theta=0^\circ$ bei $\theta \approx 17^\circ$ in den CO/Pt(110) Kurven. Sie scheinen nur bei dieser Fläche aufzutreten, denn sie werden auch bei der ungeordneten Adsorption von CO auf Pt(110) beobachtet (Abb.29a). Die Tatsache, daß die Maxima auf der linken Seite höher sind als die entsprechenden auf der rechten Seite, hat keine tiefere physikalische Bedeutung, sondern demonstriert die Fehler, die bei der Normierung auf gestreute Elektronen entstehen können. Sie sind beim 56 Orbital größer auf Grund des weiteren Abstands E_1-E_2 zwischen 56-ADP und Norm-ADP.

Die Vermutung der gekippten Moleküle auf Pt(110) muß sich durch die Messung der 46 Elektronen erhärten lassen.

5.3.5.2 Emission aus den 46 Orbitalen

Werden die ADP's der Emission aus den 46 Orbitalen bei $\hbar\omega = 33\text{eV}$ für die oben beschriebenen Fälle CO/Pt(111) und CO/Pt(110) mit $\vec{A} \parallel [110]$ und $\vec{A} \parallel [001]$ verglichen, so stellt man erstaunlicherweise keinen Unterschied fest. Wird jedoch schrittweise die Photonenenergie erhöht, ändern sich für den Fall CO/Pt(110) mit $\vec{A} \parallel [001]$, bei dem beim 56 Orbital die drastischen Abweichungen beobachtet wurden, die Winkelverteilungen der Intensität in der erlaubten Geometrie ($\phi=0^\circ$, $\vec{k}_y \parallel \vec{A}$). Abb.26 zeigt die Polarwinkelverteilungen bei verschiedenen Photonenenergien. Während bei $\hbar\omega = 33\text{eV}$ das gewohnte Verhalten

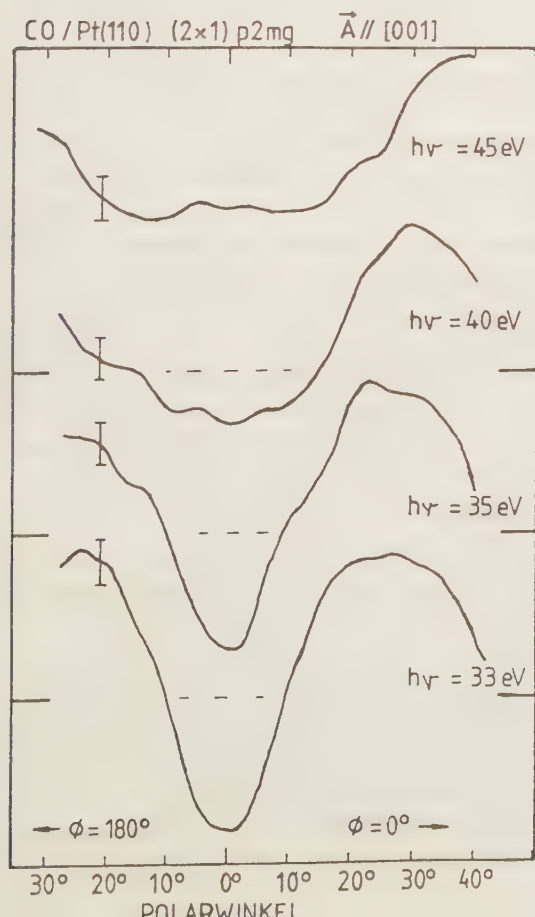


Abb. 26

Polarwinkelverteilungen der Emission aus dem 46 Orbital von CO/Pt(110) ($\vec{A} \parallel [001]$) in die erlaubte Geometrie $\vec{k}_y \parallel \vec{A}$ für verschiedene Photonenenergien.

wie bei Ni(100) (Abb.21a) und Pt(111) (Abb.27) erscheint, verschieben sich die zwei Emissionskeulen bei steigenden Photonenenergien zu höheren Polarwinkeln und verschwinden bei $\hbar\omega = 45\text{eV}$ aus dem Akzeptanzbereich des Analysators. Gleichzeitig wächst die Intensität bei $\theta = 0^\circ$ kontinuierlich mit der Photonenenergie an. Bei dieser Messung wurde der Azimutalwinkel der Probe nicht verändert. Um Effekte als Funktion der Orientierung von $\vec{A}$ auf der Probe zu studieren, wurde bei einer neu vorgenommenen Präparation der CO Überstruktur bei $\hbar\omega = 50\text{eV}$ ADP's für die verschiedenen Probenorientierungen $\vec{A} \parallel [110]$, $\vec{A} \parallel [112]$ und $\vec{A} \parallel [001]$ aufgenommen. In Abb.27a,b werden die Polarwinkelverteilungen in die erlaubte Geometrie ($\vec{k}_y \parallel \vec{A}$) von CO/Pt(111) mit denen von CO/Pt(110) für $\vec{A}$ in den verschiedenen Richtungen verglichen. Wie im Fall der 56 Emission ist auch bei der 46 Emission fast keine Abweichung zwischen CO/Pt(111) und CO/Pt(110) mit $\vec{A} \parallel [110]$ zu beobachten (Abb.27a). Die größte Abweichung tritt für $\vec{A} \parallel [001]$ auf. Sie ist aber etwas geringer als die in Abb.26 dargestellte. Das ist möglicherweise auf die nicht immer gleich gute Präparation der (2x1)p2mg Überstruktur zurückzuführen. Erneut ist in dieser Geometrie eine Erhöhung der Emission bei $\theta = 0^\circ$ und eine Verschiebung der Maxima zu höheren Polarwinkeln zu beobachten. Dieser Effekt ist geringer, wenn $\vec{A}$ in die schräge Oberflächenrichtung $[112]$ gelegt wird. Die absoluten Intensitäten der Emission von CO/Pt(111) und CO/Pt(110) können nicht miteinander verglichen werden, die Winkelverteilungen wurden angepaßt. Dagegen sind die Intensitäten bei den verschiedenen Pt(110) Orientierungen absolut vergleichbar und wurden ohne Skalierung gezeichnet. Für die Korrektur der Brechungseffekte wurde für das innere Potential von Pt $V_0 = -12.4\text{eV} / 84$ und für CO $V' = -5\text{eV}$ (siehe Seite 66) genommen.

Die Unterschiede in den Winkelverteilungen zwischen den Fällen $\vec{A} \parallel [110]$ und $\vec{A} \parallel [001]$ sind nicht so groß, um sie in einem direkten Vergleich der ADP's zu demonstrieren. Daher wurde in Abb.28 ein "Differenz-ADP" abgebildet. Es entsteht durch Subtraktion der beiden ADP's $\vec{A} \parallel [110] - \vec{A} \parallel [001]$ und zeigt deutlich zwei ausgeprägte Maxima bei $20^\circ < \theta < 30^\circ$ (positive Differenz) parallel $\vec{A}$ und ein tiefes Minimum bei $\theta = 0^\circ$ (negative Differenz). Das ADP demonstriert, daß die Unterschiede in Abb.27a,b weit jenseits von statistischen Fehlern sind und sich in einer vollkommen symmetrischen Weise mit zwei Spiegelebenen parallel $\phi = 0^\circ$ und 90° über den gesamten Winkelbereich erstrecken.

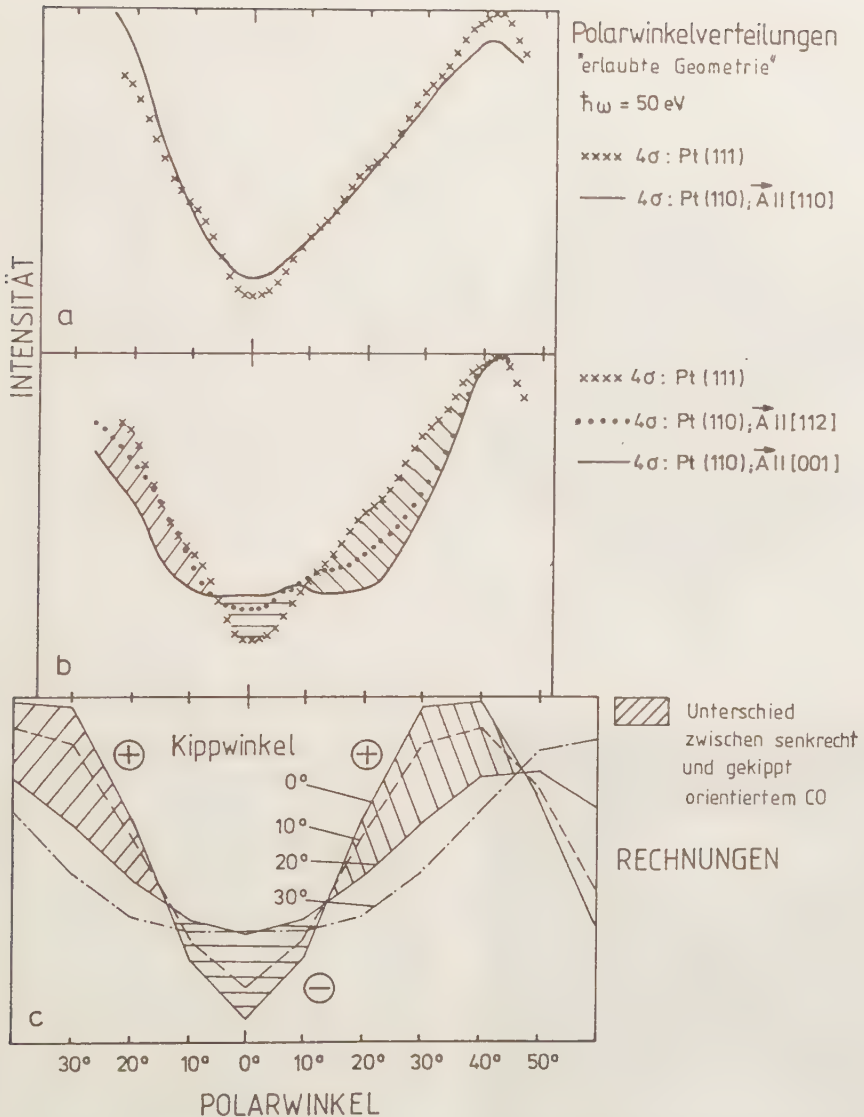
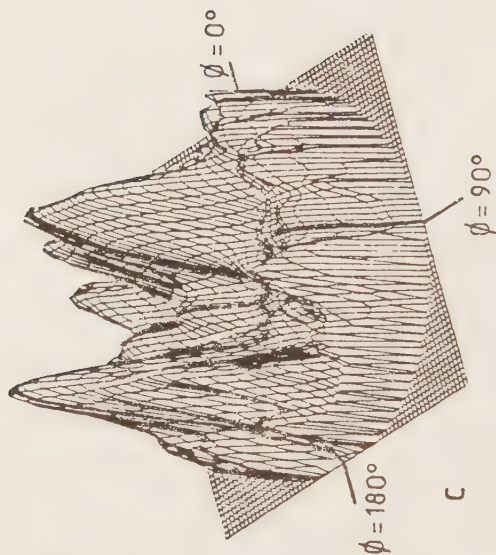


Abb.27a,b Vergleich zwischen den Polarwinkelverteilungen ($\vec{k}_{\parallel} \parallel \vec{A}$) der Emission aus dem 46 Orbital von CO/Pt(111) und CO/Pt(110) mit $\vec{A} \parallel [110]$, [112] und [001]. (c) Rechnungen mit gekippten Molekülen mit verschiedenen Kippwinkeln (siehe Kap. 6.1)



a



c



b

Abb. 28

"Differenz-ADP" der 4σ Emission von
Cu/Pt(110) bei $h\nu = 50\text{eV}$.
 $\text{ADP}(\text{Diff}) = \text{ADP}(\vec{A}||[10]) - \text{ADP}(\vec{A}||[001])$

5.3.6 Ungeordnete Adsorption: CO/Pt(110)(1x1) und CO/Ni(110)(1x1)

Bei der Adsorption von CO auf Pt(110) und Ni(110) bei Raumtemperatur entsteht keine geordnete Überstruktur und im LEED Bild sind nur die Grundgitterreflexe sichtbar.

In Abb.29a,b sind die Polarwinkelverteilungen der Emission in die erlaubte Geometrie aus den 56 (a) und 46 (b) Orbitalen von CO auf Pt(111) und Pt(110) mit $\vec{A} \parallel [110]$ und $\vec{A} \parallel [001]$ für $h\nu = 33\text{eV}$ (56) und 50eV (46) dargestellt. Es wurden diejenigen Winkelverteilungen ausgesucht, die schon im Fall der geordneten Überstruktur zu einer deutlichen Abweichung von den Winkelverteilungen der "Vergleichssysteme" CO/Pt(111) und CO/Ni(100) führten. Für beide Orbitale sind die Unterschiede zwischen CO/Pt(111) und CO/Pt(110) und zwischen den beiden Geometrien auf der (110) Fläche, $\vec{A} \parallel [110]$ und $\vec{A} \parallel [001]$ ähnlich wie im Fall der geordneten Phase. Für $\vec{A} \parallel [110]$ unterscheiden sich die Winkelverteilungen von den entsprechenden der geordneten Struktur durch eine leicht erhöhte Emission in senkrechter Richtung beim 56 Orbital und einen flacheren Verlauf bei $\theta = 0^\circ$ beim 46 Orbital. Die Winkelverteilungen für $\vec{A} \parallel [001]$ unterscheiden sich weniger stark von denjenigen des Falles $\vec{A} \parallel [110]$ als bei der geordneten Struktur zu beobachten war. Insbesondere ist die Emission in senkrechter Richtung beim 56 Orbital und die Verschiebung der Emissionskeulen beim 46 Orbital geringer ausgeprägt.

Relativ zu den Extremfällen in der geordneten Phase sind die Winkelverteilungen in der ungeordneten Struktur "nivelliert".

In Abb.30a,b sind die Polarwinkelverteilungen der Emission aus den 56 (a) und 46 (b) Orbitalen von CO/Ni(100) und CO/Ni(110) für die gleichen Geometrien und Photonenenergien wie im Fall Pt(110) dargestellt. Da das 1π Niveau bei der Adsorption auf Ni nahe am 56 Zustand liegt, beinhalten die 56 Winkelverteilungen möglicherweise starke 1π Anteile. Die Winkelverteilungen von CO/Ni(100) wurden eingezeichnet, die Höhen aber angepaßt. Ersichtlich ist aus Abb.30a, daß die Winkelverteilung für $\vec{A} \parallel [001]$ sich nicht wesentlich von der

für $\vec{A} \parallel [110]$ unterscheidet. Etwas höhere Emission bei $\theta=0^\circ$ und geringere Emission in den Hauptmaximas wird für $\vec{A} \parallel [001]$ beobachtet. Dagegen ist die Winkelverteilung für das 4σ Niveau innerhalb der Meßgenauigkeit identisch. Geringfügig weniger Intensität tritt in den Emissionskeulen bei $\theta \approx 30^\circ-40^\circ$ in der Orientierung $\vec{A} \parallel [001]$ auf.

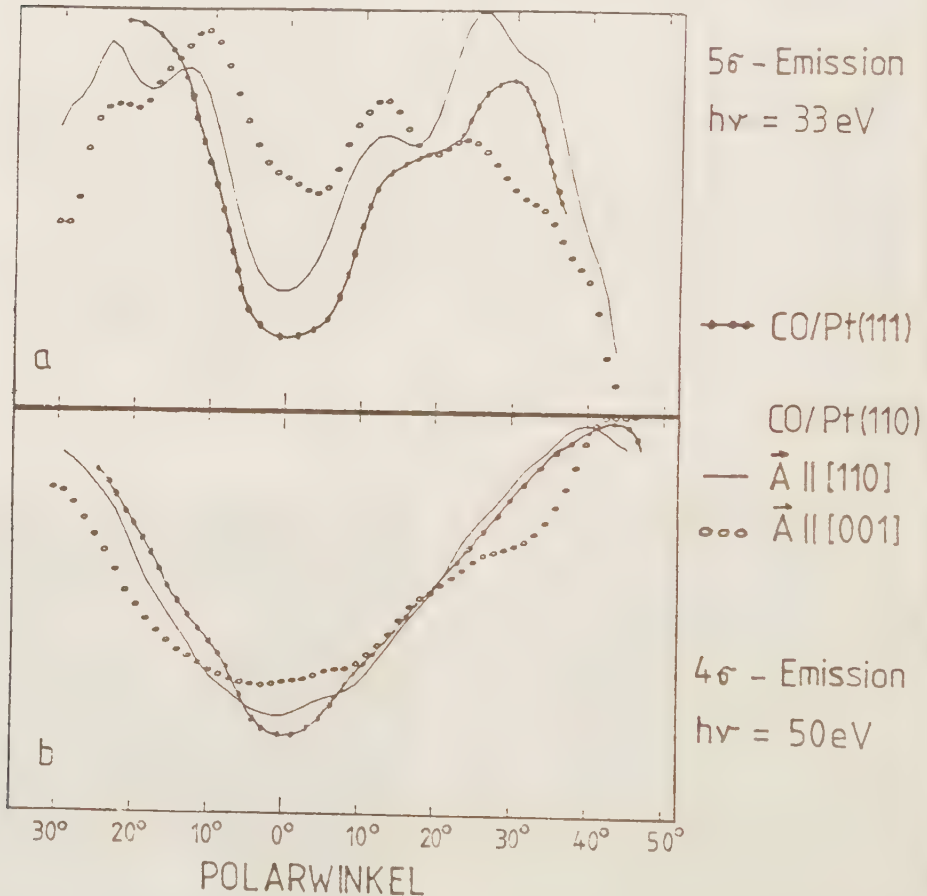


Abb. 29 Polarwinkelverteilungen der Emission aus den 5σ (a) und 4σ (b) Orbitalen von CO/Pt(110) (1x1) in die erlaubte Geometrie. Zum Vergleich sind die Kurven von CO/Pt(111) eingezeichnet.

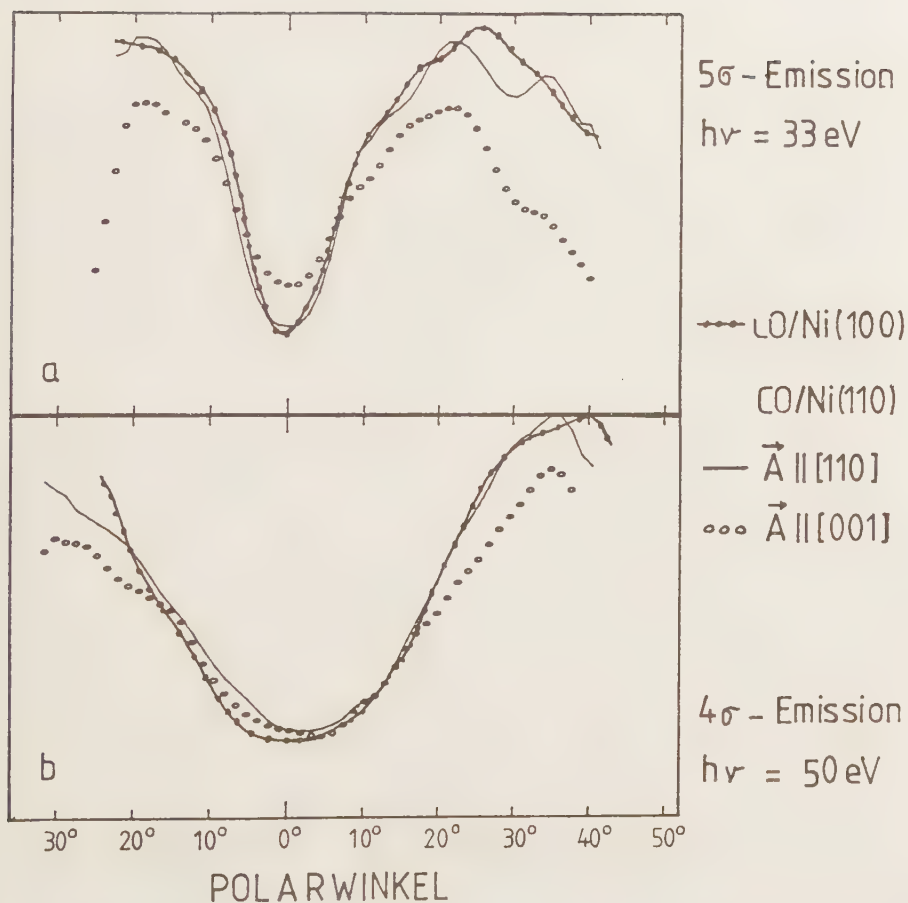


Abb. 30 Polarwinkelverteilungen der Emission aus den 5σ (a) und 4σ (b) Orbitalen von CO auf Ni(110) (1x1) in die erlaubte Geometrie. Zum Vergleich sind die Kurven von CO/Ni(100) eingezeichnet.

5.4 "Shape"-Resonanzkurven

Die Wirkungsquerschnitte für die Ionisation der 46 und 56 Orbitale als Funktion der Photonenenergie zeigen für gewisse Energien eine Resonanzüberhöhung. Sie wird als shape-Resonanz bezeichnet /85,5,6, 77,82/. Da der Endzustand für diesen Anregungskanal σ -Symmetrie hat (Kap.6.3), kann er aus σ Anfangszuständen nur dann angeregt werden, wenn eine Komponente von $\vec{A}$ parallel zu Molekülachse existiert. Für reine s-Polarisation und senkrecht stehende Moleküle sind daher $6 \rightarrow 6$ Übergänge nicht erlaubt und die Resonanz sollte nicht beobachtet werden /6/.

Die Messung des Wirkungsquerschnitts für die Emission aus den 46, 56 und 1π Zuständen wurde im Photonenenergiebereich von 24-50eV durchgeführt, indem für verschiedene Photonenenergien Energieverteilungsspektren (EDC's) in winkelintegrierender Zählweise des Analysators gemessen wurden. Parallel dazu wurde der totale Photoionisationsstrom I_S am letzten Fokussierspiegel vor der Probe zu jeder Photonenenergie aufgenommen. Um die Größe der Maxima der CO Zustände zu bestimmen, wurde nach Augenmaß der Untergrund der gestreuten Elektronen in den Spektren subtrahiert (z.B. Abb.14 und 19). Die Zählrate, die der Höhe der Maxima entspricht, wurde durch den Spiegelstrom geteilt. Falls die Ausbeute des goldbeschichteten Spiegels bekannt wäre, könnte auf konstante Photonenzahl normiert werden. Eine Ausbeutekurve von Gold zeigt im Bereich 20-50eV bis auf geringe Strukturen einen monotonen Abfall auf ca. 70% (bei 50eV) des Wertes von 24eV. Dieser Abfall wurde bei der Normierung berücksichtigt. Eine genaue Korrektur durch die Photoausbeute würde jedoch die Resonanzstruktur und die Lage des Maximums nur unbedeutend ändern und nur eine andere Form des Untergrundes, auf dem die Resonanzstruktur liegt, erzeugen.

Abb.31 zeigt die normierten Peakhöhen der 56 und 46 Emission von CO auf Pt(111). Sie geben mit den oben genannten Einschränkungen den Wirkungsquerschnitt der Emission in den erfaßten Raumwinkel-

bereich an und wurden mit der üblichen Polarisation, der s-Polarisation (bestehend aus ca. 87% s- und 13% p-Polarisation, Kap.6.1) aufgenommen. Ein deutlich ausgeprägtes Maximum tritt für das 5 σ Niveau bei $\hbar\omega=34\text{eV}$ auf, und ein schwächeres ist beim 4 σ Niveau zwischen 28 und 32eV zu erkennen. In Abb.32a sind die Wirkungsquerschnitte der Emission aus dem geordneten System CO/Pt(110) (2x1) p2mg für den Fall $\vec{A} \parallel [110]$ und in Abb.32b für $\vec{A} \parallel [001]$ dargestellt. Hier zeigt sich eine Abhängigkeit der Resonanz von der Orientierung von $\vec{A}$ in der Oberfläche, die durch gekippte Moleküle entstehen kann: Für $\vec{A} \parallel [110]$ ist die Resonanzüberhöhung besonders für das 4 σ Niveau gering ausgeprägt; für $\vec{A} \parallel [001]$ zeigen beide Zustände 5 σ und 4 σ eine starke Resonanz bei 34eV (5 σ) und 32-33eV (4 σ). Zusätzlich ist noch der π Wirkungsquerschnitt gezeichnet. Als Schulter im 5 σ Maximum ist dieses Niveau schwer zu isolieren und mit großen Fehlern behaftet. Der Wirkungsquerschnitt fällt hier mit steigender Photonenenergie stark ab. Der leichte Anstieg bei 34eV liegt innerhalb des Fehlerbalkens und kann von der 5 σ Resonanz durchschlagen.

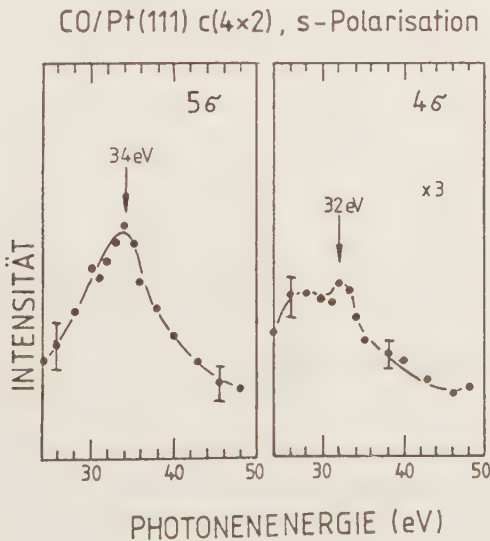


Abb. 31 Shape-Resonanzkurven der 5 σ und 4 σ Niveaus von CO/Pt(111).

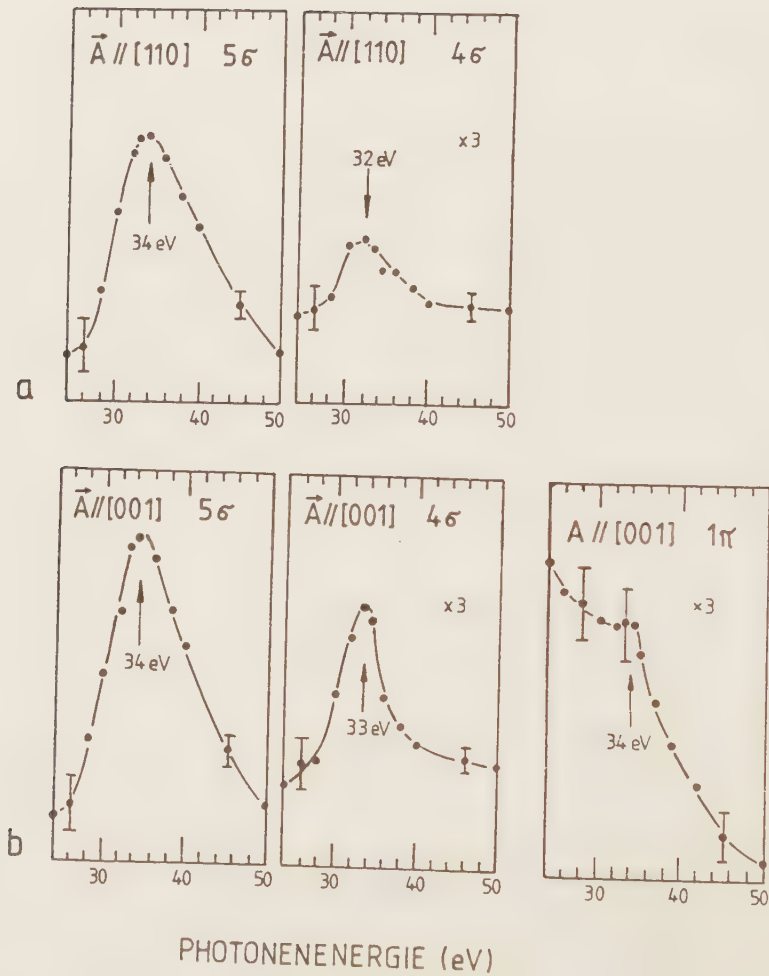


Abb. 32 Shape-Resonanzkurven der 5σ , 4σ und 1π Niveaus von der geordneten CO-Adsorption auf Pt(110) (2×1)p2mg für zwei Orientierungen von $\vec{A}$ in der Oberfläche:
 (a) $\vec{A} // [110]$
 (b) $\vec{A} // [001]$

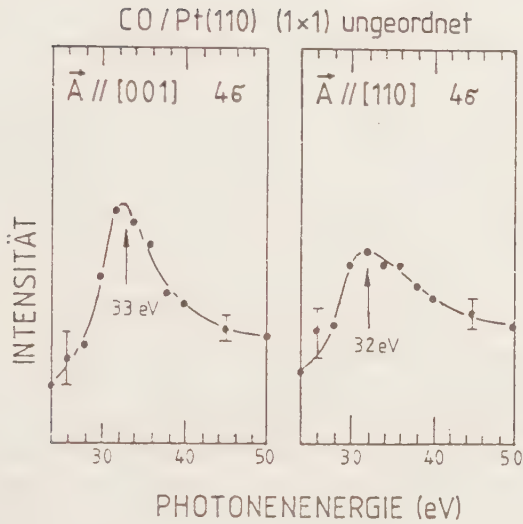


Abb. 33 Shape-Resonanzkurven des 4s Niveaus von der ungeordneten CO Phase auf Pt(110) (1x1). (s-Polarisation)

In Abb.33 werden die shape-Resonanzkurven für die 4s Zustände der ungeordneten Struktur CO/Pt(110) (1x1) für die zwei Orientierungen $\vec{A} // [001]$ und $\vec{A} // [110]$ dargestellt. Auch sie zeigen unterschiedliche Resonanzhöhen, aber die Unterschiede sind geringer als im Fall der geordneten Überstruktur (2x1)p2mg.

6. Diskussion und Ergebnisse

6.1 Winkelverteilungsmuster

6.1.1 Davenport - Theorie

Davenport hat für ein freies CO Molekül die Anfangs- und Endzustandswellenfunktionen unter Verwendung der SW (scattered wave) X_{α} Methode berechnet und die Winkelverteilung der Intensität der Photoelektronen aus den 4σ , 5σ und 1π Orbitalen durch Auswertung des Übergangselements $\langle f | \vec{A} \cdot \vec{p} | i \rangle$ gewonnen (Gl.3.1) /13,39,40/. Er erhält für die Winkelabhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts für die Emission aus orientierten σ Orbitalen einen Ausdruck, der auch von Gustafsson /82/ aus einfachen Symmetrieargumenten abgeleitet wurde:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = G_{\sigma}(\theta, \hbar\omega) \cdot \vec{A}_{\parallel}^2 + 2G_{\pi}(\theta, \hbar\omega) \cos^2 \phi \cdot \vec{A}_{\perp}^2 + G_{\sigma\pi}(\theta, \hbar\omega) \cos \phi \cdot (|\vec{A}_{\parallel}| |\vec{A}_{\perp}|) \quad (6.1)$$

Hierbei sind $\vec{A}_{\parallel}$ und $\vec{A}_{\perp}$ die Komponenten des Vektorpotentials $\vec{A}$ parallel und senkrecht zur Molekülachse. θ ist der Polarwinkel zwischen Emissionsrichtung und Molekülachse und ϕ ist als Winkel zwischen den zwei Ebenen definiert, die durch $\vec{A}$ und die Molekülachse und durch die Emissionsrichtung und die Molekülachse aufgespannt werden. Diese Definition ist im Fall der s-Polarisation und senkrecht orientierten Molekülen mit der in Abb.4 (θ, ϕ Netz) getroffenen Wahl der Emissionswinkel θ, ϕ identisch (Definition von Davenport : $\phi \rightarrow \phi + 90^\circ$). Die Matrixelemente G_{σ} , G_{π} und $G_{\sigma\pi}$ hängen nur von θ ab und sind in Schritten $\theta = 10^\circ$ tabelliert /40/. Von σ -Zuständen ($m=0$) sind Übergänge in σ - und π -Zustände ($m=1$) erlaubt. Entsprechend beschreiben die Matrixelemente G_{σ} und G_{π} Übergänge $\sigma \rightarrow \sigma$ und $\sigma \rightarrow \pi$, $G_{\sigma\pi}$ ist ein Interferenzterm, der die Mischung zwischen den beiden Endzustandskanälen angibt. Wie aus Gl.(6.1) ersichtlich, können reine $\sigma \rightarrow \sigma$ Übergänge nur durch die Komponente $\vec{A}_{\parallel}$ und $\sigma \rightarrow \pi$ Übergänge nur durch die Komponente $\vec{A}_{\perp}$ angeregt werden.

Die Polarisierung des Lichts erzeugt eine azimutale Asymmetrie der Emission aus dem rotationssymmetrischen CO Molekül. So gibt es zum Beispiel für eine Orientierung von $\vec{A}$ senkrecht zur Molekülachse ($\vec{A}_{||}=0$) in einer Ebene senkrecht zur Polarisierungsebene ($\varphi=0^\circ$) keine Emission aus σ -Orbitalen ("verbotene Geometrie").

Im Fall von adsorbiertem CO kann man erwarten, daß obige Formel (6.1) nur die Winkelverteilung von Orbitalen annähernd beschreibt, die bei der Adsorption relativ ungestört bleiben. Das 4σ Orbital bietet sich daher für die Anwendung der Davenport-Formel an.

Die Metalloberfläche orientiert jedoch nicht nur die Moleküle, sondern bewirkt auch eine Veränderung des Vektorpotentials der elektromagnetischen Felder. Da das Vektorpotential direkt in den Wechselwirkungsoperator von Gl.(3.1) eingeht, müßte der mikroskopische Wert vor der Oberfläche am Ort der Anregung des CO Moleküls bekannt sein. Das Vektorpotential setzt sich aus zwei Anteilen zusammen,

$$\vec{A} = \vec{A}_{\text{ext}} + \vec{A}_{\text{ind}} \quad (6.2)$$

von denen der erste das Vektorpotential des einfallenden Lichts und der zweite Anteil einen, durch die Abschirmung der äußeren Felder induziertes Vektorpotential beschreibt. $\vec{A}_{\text{ext}}$ ist bei den hier verwendeten Photonenenergien von 24-50eV eine schwach ortsabhängige Funktion im Vergleich zu atomaren Dimensionen, während $\vec{A}_{\text{ind}}$ zu lokalen Variationen im Bereich der Oberfläche und in der Umgebung der Moleküle führen kann /86,87/. Daher müßte der $\nabla \vec{A}$ Term im Wechselwirkungsoperator berücksichtigt werden /86/. Die Größe dieser lokalen Feldkorrekturen sind für reale Metall-Adsorbat Systeme bei Photonenenergien von 30-50 eV noch nicht abgeschätzt worden. Dagegen wurde der Einfluß der Oberfläche auf das Vektorpotential mikroskopisch an Hand des Jellium-Modells berechnet /89,90/. Feibelman zeigt, daß nur für Photonenenergien unterhalb der Plasmafrequenz ein großer Sprung von $\vec{A}$ senkrecht zur Oberfläche auftritt (gefolgt von oszillatorischem Verhalten) und weist darauf hin, daß für höhere Photonenenergien ($> 30\text{eV}$) diese Korrekturen klein sind /89/. In diesem Energiebereich ist für die meisten Metalle der Brechungsindex n nicht wesentlich von eins verschieden (siehe ϵ -Werte Seite 86,87,90). Da die Tangentialkomponenten von $\vec{E}$ an der Oberfläche stetig sind, tritt für s-Polarisation kein Sprung an der Oberfläche auf.

Die quantitativ ausgewerteten Messungen wurden bei $\hbar\omega = 50(35)\text{eV}$ mit einem hohen Anteil von s-Polarisation durchgeführt. Die makroskopische Größe und Richtung des Vektorpotentials vor der Oberfläche wird im folgenden aus den Fresnelformeln /91/ mit der komplexen Dielektrizitätskonstante für die entsprechende Photonenenergie und das jeweilige Substrat /92/ berechnet.

6.1.2 CO/Ni(100) c(2x2)

In wichtigen Arbeiten von Allyn et al./6/ wurde mit verschiedenen Methoden die Orientierung von CO auf Ni(100) genau bestimmt: Mit Hilfe der "verbotenen Geometrie" wurden das Verschwinden des 46 Maximums, das Erscheinen der shape-Resonanz bei Übergang von s- zu p-Polarisation sowie die Winkelverteilung der Photoelektronen gemessen. Eine Analyse dieser Daten und der Vergleich der Winkelverteilung mit der Davenport-Theorie führte zu der Feststellung, daß CO mit einer Unsicherheit von $<10^\circ$ senkrecht orientiert ist. Auch andere Arbeiten bestätigen dieses Ergebnis und erhielten gute Übereinstimmung der gemessenen 46 Winkelverteilung mit der Davenport-Theorie /7,82/. Dieses gut bekannte Adsorbatsystem dient deshalb als Testsystem für unsere Meßanordnung und die Rechnungen mit der Davenport-Formel.

Da die Matrixelemente G in Gl.(6.1) nicht für 50eV, sondern für 41eV tabelliert sind, wurden diese Werte genommen. Beide Energien liegen sowohl oberhalb der berechneten /13/ als auch der gemessenen shape-Resonanz ($\hbar\omega \approx 33\text{eV}$) und die Unterschiede in den Photonenenergien drücken sich daher nur schwach in den Matrixelementen aus /82/. Zur Berechnung von $\vec{A}$ mit den Fresnelgleichungen wurde $\xi = 0.83 + i \cdot 0.15$ ($\hbar\omega = 50\text{eV}$)/92/ verwendet. Da im 46 ADP (Abb.20 und 21) in

der verbotenen Geometrie ($\phi=90^\circ$) eine Restemission zu beobachten ist, kann die Synchrotronstrahlung nicht vollständig polarisiert sein. Die Strahlführungsoptik am TGM1 sammelt Licht in einem relativ großen vertikalen Akzeptanzwinkel von $\pm 6 \text{ mrad}$. Man erhält deshalb bei einem schrägen Einfallswinkel auf die Probe (Abb.4) neben einem Hauptanteil in s-Polarisation auch einen p-polarisierten Anteil, der für die Emission in die verbotene Geometrie verantwortlich ist. Setzt man diesen Anteil mit 13% an, so erhält man beste Übereinstimmung mit dem Experiment. Dieser Wert ist für den TGM1 möglich /93/.

In Abb. 21c,d sind die gerechneten Polar- und Azimutalwinkelverteilungen gezeichnet. Sowohl die zwei Emissionskeulen in $\phi=0^\circ$ Richtung als auch das kleine Minimum in $\phi=90^\circ$ Richtung außerhalb der Normalen finden sich in den Rechnungen bei den richtigen Winkeln wieder. Die zwei Emissionskeulen entsprechen $4\sigma \rightarrow \pi$ Übergängen und werden durch den s-Anteil ($\vec{A}_\perp$), das kleine Maximum in der dazu senkrechten Richtung wird durch den p-Anteil ($\vec{A}_\parallel$ und $\vec{A}_\perp$) angeregt. Auf Grund dieser Polarisationsmischung sind die Azimutalwinkelverteilungen bezüglich der Linie $\phi=0^\circ$ (180°) unsymmetrisch. Auch hier stimmen Experiment und Rechnung gut überein. Einige Extrastrukturen in den experimentellen Kurven könnten durch Streuung im Endzustand /37/ oder durch Abweichungen in der Isotropie des Untergrunds (Gl.(5.4)) hervorgerufen sein.

Wird die Probe um die y-Achse um den Winkel $\beta=25^\circ$ gedreht, entsteht eine komplizierte Mischung aus s- und p-polarisierten Anteilen. Auch für diesen Fall wurde $\vec{A}_\parallel$ und $\vec{A}_\perp$ aus den Fresnelformeln für $\xi = 0.72 + i \cdot 0.32$ (35eV) berechnet und mit den Matrixelementen für $\hbar\omega = 35\text{eV}$ aus Gl.(6.1) die Winkelverteilung gewonnen (Abb.22c,d). Auch für diese Polarisation stimmen die gerechneten Kurven frappierend gut mit den Meßkurven überein. Die beiden Emissionskeulen in der Richtung $\phi=0^\circ$ haben stark unterschiedliche Intensität und erscheinen bei verschiedenen Winkeln. Sämtliche Grobstrukturen wie Winkelpositionen der Maxima und Minima und die Intensitäten sind in sehr guter Übereinstimmung mit der Messung. Dies demonstriert, daß auch für diesen Polarisationsfall die makroskopische Beschreibung von $\vec{A}$

mit den Fresnelformeln und die Berechnung der Winkelverteilung der Emission aus dem 4d Orbital mit der Davenport-Theorie ein vertrauenswürdiger Ansatz ist, um auch andere Adsorptionsgeometrien, wie eine schräge Neigung der Molekülachse, durch Vergleich von Rechnung mit Experiment zu untersuchen. Der Einfluß der mikroskopischen Felder oder die Streuung der Elektronen im Endzustand scheint bei den gewählten Energien gering zu sein.

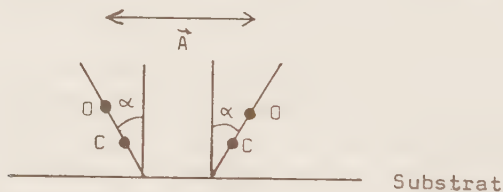
6.1.3 CO/Pt(111) - CO/Pt(110)(2x1)p2mg : Kippmodell für CO

Bei der Adsorption von CO auf Pt(111) bei 300K wird eine schwache und diffuse $c(4 \times 2)$ Überstruktur im LEED Bild beobachtet. Dies entspricht der maximalen Bedeckung $\theta = 0.5$ bei 300K. "On-top" und Brückenplätze sind gleichermaßen bevölkert und eine stark zunehmende Unordnung wird mit steigender Temperatur beobachtet /56,68/. Photoemissionsexperimente zeigen, daß CO in einer senkrechten Konfiguration adsorbiert ist /79,15/. Dies wird auch in der gemessenen Polarwinkelverteilung des 46 Niveaus in Abb.27a,b deutlich. Die Kurve zeigt einen fast identischen Verlauf wie diejenige von CO/Ni(100) (Abb.21a). Wie im ADP aus Abb.23a und in den Polarwinkelverteilungen von Abb.25 ersichtlich ist, zeigt auch die 56-Winkelverteilung im wesentlichen die gleichen Strukturen wie das 46 Orbital. Der 6-Charakter des Orbitals bleibt auch bei der Bindung an das Metall erhalten. Die etwas unsymmetrische Polarwinkelverteilung um die Normale $\theta = 0^\circ$ ist entweder auf Fehler bei der Normierung oder auf eine leichte Dejustierung von Probe, Lichtfleck und Brennpunkt zurückzuführen. Das Normieren ist beim 56 Niveau etwas problematisch, da die Pt-Bänder bis knapp zur 56 Energie reichen. Der Untergrund der inelastisch gestreuten Elektronen unter dem 56 Peak muß daher nicht mit dem Untergrund-ADP, mit dem normiert wird, identisch sein (Kap.5.3.2).

Die starke Änderung des Emissionsmusters des 56 Orbitals bei Drehung von $\vec{A}$ in der Pt(110) Oberfläche (Abb.23b,c und 25) kann durch eine Kippung der Moleküle in $[001]$ Richtung erklärt werden. Während für $\vec{A} \parallel [110]$ ebenso wie für senkrecht CO auf Pt(111) keine Emission in die verbotene Richtung auftreten kann ($\vec{A}_{\parallel} = 0$), existiert für $\vec{A} \parallel [001]$ eine Komponente von $\vec{A}$ in Molekülachse ($\vec{A}_{\parallel} \neq 0$) und bewirkt eine Emission auch in senkrechter Richtung. Der 56 $\rightarrow$ 6 Übergang ist besonders stark im Bereich der shape-Resonanz, bei der die ADP's aufgenommen wurden ($\hbar\omega = 33\text{eV}$). Die Untersuchung, ob gekippte Moleküle wirklich für die Abhängigkeit der Emissionsmuster von der Orientierung von $\vec{A}$ in der Oberfläche verantwortlich sind, ist Gegenstand dieses Kapitels.

Die zwei Zwischenmaxima in den Polarwinkelverteilungen der 56 Emission der geordneten (Abb.25) und der ungeordneten Phase (Abb.29a) könnten auf die 56 Bindung an die (110) Fläche oder auf die eventuelle Kippung der Moleküle zurückzuführen sein. Auch ein Streuprozess ist nicht auszuschließen. Mit den vorliegenden Messungen ist dies nicht zu entscheiden.

Um den Einfluß einer gekippten CO Konfiguration auf die Winkelverteilungsmuster zu untersuchen, wurden die, bei CO/Ni(100) so erfolgreichen Rechnungen mit der Davenportformel auf ein Kippmodell angewandt, das aus zwei entgegengesetzt geneigten CO Molekülen besteht. Der Hauptanteil des $\vec{A}$ -Vektors in s-Polarisation liegt parallel zur Kipprichtung.



Mit den Fresnelformeln wird $\vec{A}$ mit den ϵ -Werten für Pt /92/ berechnet, vom Proben- ins Molekülkoordinatensystem transformiert (Aufspaltung von $\vec{A}_{\parallel}$ und $\vec{A}_{\perp}$), die Winkelverteilung der Emission mit Gl. (6.1) berechnet und in das Probenkoordinatensystem zurücktransformiert. Abb.34 zeigt die berechneten Polarwinkelverteilungen der 46 Emission in der Kipprichtung der Moleküle parallel $\vec{A}$ mit den Matrixelementen für $\hbar\omega = 35\text{eV}$ (a) und 41eV (b) für verschiedene Kippwinkel der Molekülachse. Diese Photonenenergien entsprechen in der Davenport-Theorie Anregungen in der shape-Resonanz (35eV) und oberhalb (41eV). Für ϵ wurden die Werte $\epsilon = 0.33 + i \cdot 0.67$ (33-35eV) und $\epsilon = 0.4 + i \cdot 0.2$ (45-50eV) benutzt /92/. Für Anregung in der shape-Resonanz (35eV) ist erstaunlicherweise fast keine Veränderung in der Form der Polarwinkelverteilung mit steigendem Kippwinkel zu beobachten; die Verteilungen sind zueinander annähernd proportional. Die Emission für $\theta = 0^\circ$ ist für alle Kippwinkel gering und das Maximum der Emissionskeulen liegt bei einem Kippwinkel von 20° - 30° bei ca. 30° .

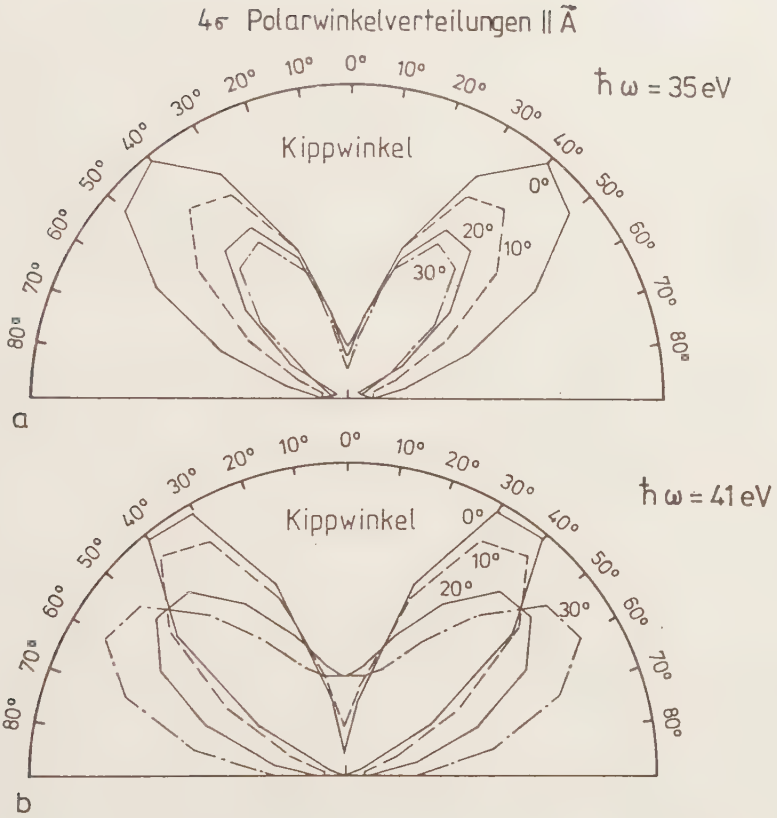


Abb. 34 Berechnete Polarwinkelverteilungen der Emission aus dem 46 Orbital in der Kipprichtung der Moleküle parallel $\vec{A}$ für verschiedene Kippwinkel der CO-Achse.

(a) $\hbar\omega = 35\text{eV}$

(b) $\hbar\omega = 41\text{eV}$ (ϵ -Werte für $\hbar\omega = 50\text{eV}$)

Genau dies wurde auch in den experimentellen Kurven in Abb.26 bei $\hbar\omega = 33$ und 35eV beobachtet. Erst bei der Photonenenergie oberhalb der shape-Resonanz (41eV) ändern sich die berechneten Polarwinkelverteilungen mit steigendem Kippwinkel wesentlich (Abb.34b). In senkrechter Richtung erhöht sich die Emission und die Maxima der Emissionskeulen wandern zu größeren Winkeln. Bei einer Kippung von 20° liegen die Maxima bei $\theta = 50^\circ$. Auch dieses Verhalten wurde in den experimentellen Kurven in Abb.26 bei $\hbar\omega = 40-45$ eV beobachtet, wobei die Emissionsmaxima außerhalb des Akzeptanzkonus sind.

Die starke Änderung der Polarwinkelverteilungen zwischen $\hbar\omega = 35$ eV und 41eV ist auf die shape-Resonanz zurückzuführen. Bei 35eV ist in der Davenport-Theorie der $4s \rightarrow 6s$ Wirkungsquerschnitt maximal und die Terme G_0 und $G_{6\pi}$ sind daher groß. Bei gekippten Molekülen ist $\vec{A}_{||}$ viel größer als bei senkrechter Adsorption, so daß obige Terme stark zu Emission beitragen. Der Interferenzterm $G_{6\pi}$ bewirkt aber eine Verringerung der Emission in der Nähe der Normalen im Probenkoordinatensystem mit der Folge, daß die Kurvenform bei $\hbar\omega = 35$ eV relativ unverändert bleibt. Dagegen ist bei $\hbar\omega = 41$ eV der Einfluß der $4s \rightarrow 6s$ Übergänge geringer und $G_{6\pi}$ kleiner. So kann sich die senkrechte Emission durch die steigende $\vec{A}_{||}$ Komponente bei gekippten Molekülen erhöhen. Die Auswahlregel, die für $\vec{A}_{||} = 0$ keine Emission in die Molekülachse zuläßt, ist auch für $\hbar\omega = 35$ eV gebrochen. Ob aber auch wirklich meßbare Emission in die Probennormale auftritt, hängt von der konkreten Situation ab. In diesem Fall ist eine Messung in der shape-Resonanz ungeeignet für die Analyse der CO Orientierung.

In Abb.27c sind die berechneten Winkelverteilungen ($\hbar\omega = 41$ eV) für die verschiedenen Kippwinkel im richtigen Maßstab zum Vergleich mit den Meßkurven (a,b) angegeben. Die Polarwinkelverteilung für $\vec{A}_{||} [001]$, mit der erhöhten Emission in senkrechter Richtung, dem Plateau zwischen $0^\circ < \theta < 20^\circ$ und den Maxima außerhalb des Akzeptanzkonuses, gleicht tendenziell den gerechneten Kurven für gekippte Moleküle (Kippwinkel $20^\circ - 30^\circ$). Um die Abweichungen in den $4s$ Polarwinkelverteilungen zwischen senkrecht und gekippt adsorbierten Molekülen besser darzustellen, sind in Abb.35a Differenzkurven: CO/Pt(111) - CO/Pt(110) für die drei azimutalen Orientierungen der Pt(110) Fläche $\vec{A}_{||} [110]$, $[112]$ und $[001]$ gezeichnet. Sie sind in Abb.35b den berechneten

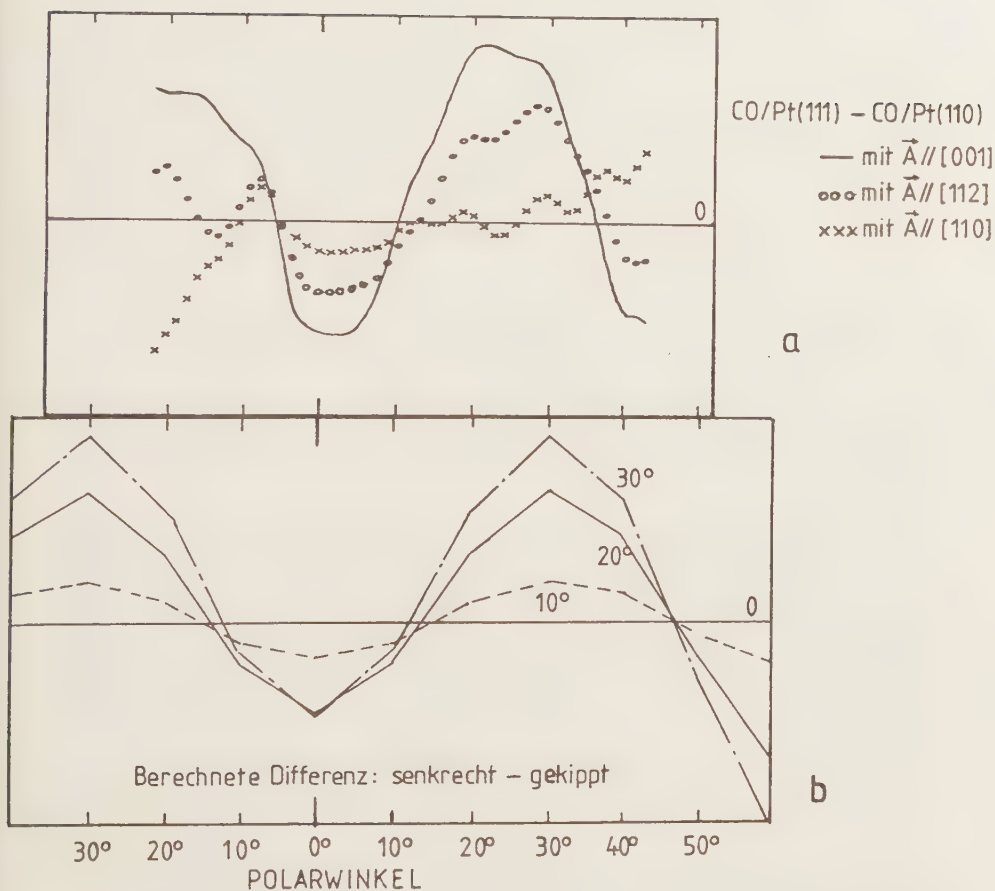


Abb. 35 a) Differenz der Polarwinkelverteilungen der 46 Emission bei $\hbar\omega = 50\text{eV}$ zwischen CO/Pt(111) und CO/Pt(110) in den drei verschiedenen Geometrien $\vec{A} // [110]$, $[112]$ und $[001]$.

b) Berechnete Differenz: CO senkrecht - gekippt für $\hbar\omega = 41\text{eV}$. Die Differenzen entsprechen den schraffierten Gebieten von Abb.27

Differenzkurven: senkrecht - gekippt, gegenübergestellt. Dies entspricht in Abb.27 den schraffierten Bereichen; die Differenz ist zwischen 0° und $\sim 10^\circ$ negativ und zwischen $\sim 10^\circ$ und $\sim 40^\circ$ positiv. Die Differenzkurve für $\vec{A} \parallel [001]$ stimmt bis auf kleine Winkelunterschiede im Maximum und an den Nullstellen genau mit den berechneten überein. Die Differenzkurve für $\vec{A} \parallel [110]$ schwankt dagegen im Rahmen des Fehlers um die Nulllinie und weicht sogar bei höheren Winkeln in die falsche Richtung ab. Die Kurve für $\vec{A} \parallel [112]$ liegt zwischen den beiden Extremfällen. Da auch die 5σ Emission für $\vec{A} \parallel [110]$ ähnlich der von senkrecht orientiertem CO auf Pt(111) ist, ist damit gezeigt, daß eine

schräge Orientierung der CO Molekülachse in $[001]$ Richtung auf Pt(110) (2×1)p2mg besteht. Der Fehler in der Bestimmung der Kipp- richtung auf Grund der Streuung der Meßpunkte in der $\vec{A} \parallel [110]$ Ver- teilungskurve (Abweichungen bis 10%) ist ca. $\pm 15^\circ$.

Die Schwierigkeit, die Größe des Kippwinkels genau zu bestimmen, zeigt sich in den berechneten Differenzkurven: Die Kurvenform ist nahezu unabhängig von der Größe des Kippwinkels α , nur die Höhe nimmt mit steigendem α zu. Aus dem allgemeinen Verlauf der Kurven- form der Polarwinkelverteilungen kann deshalb der Kippwinkel α nur grob zu

$$\alpha \approx 20^\circ \quad (+ 10^\circ, - 5^\circ)$$

abgeschätzt werden. Eine genaue Angabe des Kippwinkels ist auf Grund der CO Nullpunktsschwingungen ohnehin problematisch, denn nach Rech- nungen von Richardson et al. ist der mittlere Auslenkungswinkel der CO Achse bei "on-top" Adsorption und 300K ca. $8^\circ / 121^\circ$.

Interessant sind noch die Vorhersagen des Davenport-Modells in Be- zug auf die Polarwinkelverteilungen der 5σ Emission. Wie in Abb.36 dargestellt, zeigen sie eine erstaunliche Empfindlichkeit für den Kippwinkel der CO Achse. Schon bei einer Neigung von $\alpha = 20^\circ$ ist die Kurvenform vollständig invertiert. Bei $\theta = 0^\circ$ entsteht ein Maximum und bei $\theta = 30^\circ$ bildet sich anstelle des Maximums bei senkrechter CO Orientierung ein Minimum aus. Diesen gleichen Trend und die wesent- lich höhere Empfindlichkeit als die 4σ Emission auf die Neigung der

Molekülachse zeigen auch die beobachteten 5σ Winkelverteilungen für $\vec{A} \parallel [001]$ (Abb. 23c und 25). Selbst für das bindende 5σ Orbital beschreibt also die Davenport-Theorie die Winkelverteilung qualitativ richtig. Allerdings ist in dieser Theorie der Hauptanteil der Emission ins Metall gerichtet und könnte nicht zur beobachteten starken Intensität der 5σ Emission beitragen /77/. Außerdem werden auch die relativen Intensitäten der 4σ, 5σ und 1π Emission durch diese Theorie nicht richtig wiedergegeben.

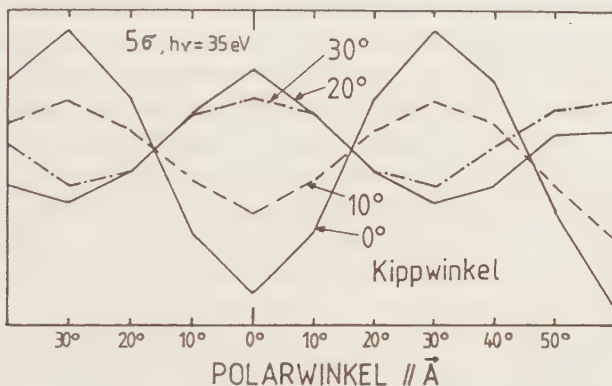


Abb. 36 Berechnete Polarwinkelverteilungen der 5σ Emission in die Kipprichtung der Moleküle parallel $\vec{A}$ für verschiedene Kippwinkel der CO Achse. (Matrixelemente für $h\nu = 35 \text{ eV}$)

Das Differenz-ADP der 4σ Emission: $\vec{A} \parallel [110] - \vec{A} \parallel [001]$ von Abb. 28 verdeutlicht die Anisotropie, die auf der Oberfläche durch die gekippten Moleküle herrscht. Die zwei Maxima in der Richtung $\phi = 0^\circ (180^\circ)$ und das Minimum bei $\theta = 0^\circ$ machen die zweidimensionale Verteilung der Differenz deutlich. Die Unterschiede in den Winkelverteilungen der Emission sind auf klar begrenzte Emissionsrichtungen verteilt. Wenn die Moleküle senkrecht adsorbiert wären, sollte das Differenz-ADP strukturlos sein. Ähnliches würde man erwarten, wenn vier schräge Kipprichtungen zum Beispiel zwischen $[112]$ und $[334]$ vorherrschen würden.

In Arbeiten von Hofmann et al. wurde ebenfalls eine gekippte Adsorption von CO auf Pt(110) festgestellt /15-17/. Mit der dort angewandten Methode wird unpolarisierte HeII - Strahlung (40.8eV) benützt und die Winkelverteilung der 4 σ Peakhöhen in einer Ebene senkrecht zur Einfallsebene des Lichts aus vielen Einzelspektren abgelesen. Daraus können ebenfalls mit Hilfe der Davenport-Formel Aussagen über den Kippwinkel gemacht werden /15,94/. Aus diesen Daten schließen die Autoren/15/, daß die Molekülachse des CO um 26° in vier äquivalente azimutale Richtungen zwischen [112] und [334] auf Pt(110) geneigt ist. Diese Interpretation ist mit unseren Messungen unvereinbar. Wäre CO in diese vier Richtungen um 26° geneigt, so wäre die Projektion des Kippwinkels auf die Ebene, die durch [110] und die Probennormale aufgespannt wird (" [110]-azimutale Richtung") 17° und die Projektion des Kippwinkels auf die dazu senkrechte Ebene (" [001]-azimutale Richtung") 21°. Folglich müßten ähnlich starke Abweichungen von der senkrechten Orientierung in den Polarwinkelverteilungen für $\vec{A} \parallel [110]$ und $\vec{A} \parallel [001]$ beobachtet werden. In unseren Messungen zeigt sich jedoch das Gegenteil: sowohl für das 4 σ als auch für das 5 σ Niveau sind die $\vec{A} \parallel [110]$ Winkelverteilungen mit denen von senkrechtem CO vergleichbar. Auch die starken Strukturen im Differenz-ADP müßten sich bei vier schrägen Kipprichtungen zwischen [112] und [334] nahezu wegmitteln.

6.1.4 CO/Pt(110) (1x1) und CO/Ni(110) (1x1)

Der Grund für die ungeordnete Adsorption bei 300K ist für die beiden Systeme, CO auf Pt(110) und Ni(110) völlig unterschiedlich. Die Gitterkonstante von Ni ist ca. 9% kleiner als die von Pt, so daß für die CO Moleküle mit einem Van der Waals Durchmesser von ca. $3.1\text{\AA}$ /95/ kein Platz besteht, um in einer (2x1)p2mg Überstruktur zu adsorbieren /14/(siehe auch folgendes Kap.6.2). Nur unter stationärem CO Partialdruck ($\sim 10^{-7}$ Torr)/55/ oder bei tiefen Temperaturen /96,97/ können die abstoßenden Wechselwirkungen überwunden und die geordnete Phase ausgebildet werden. In der ungeordneten Phase ist der Bedeckungsgrad $\theta < 1$.

Für Pt ist das Platzproblem nicht so erheblich, denn die geordnete Phase ist bei 300K und fehlendem CO Partialdruck stabil. Die Bedeckung der "amorphen" (1x1) Phase ist die gleiche wie die der geordneten Phase /16,69/.

Die Winkelverteilungskurven der Emission aus den 46 und 56 Orbitalen von CO/Pt(110)(1x1) aus Abb.29 zeigen weniger stark ausgeprägte Unterschiede wie die entsprechenden der geordneten (2x1)p2mg Struktur. Im Lichte der Argumentation aus dem vorigen Kapitel kann dies entweder mit einem kleineren Kippwinkel der Molekülachse oder mit der Koexistenz von senkrechten und verschieden stark gekippten Molekülen erklärt werden. Die Kipprichtung ist nicht so eindeutig die [001] Richtung. Es können auch Moleküle mit Kippwinkeln in schräge Richtungen existieren. Dieser Befund deckt sich mit Messungen von Hofmann et al. die auch für die (1x1) Phase gekipptes CO beobachten /16/. Allerdings wurden für diese Phase keine Messungen für verschiedene azimutale Richtungen gezeigt.

Eine offene Frage ist, warum sich nur bei Adsorption bei erhöhter Temperatur die geordnete Phase ausbildet. Hofmann et al. führen dies auf die (1x2) Rekonstruktion der sauberen Pt(110) Fläche zurück /16/: Während der Adsorption bei 300K entstehen Inseln von CO bei denen die (1x2) Rekonstruktion aufgehoben wird. Dabei wird die

Oberfläche in verschiedene Bereiche aufgeteilt, die durch Korngrenzen getrennt sind und eine langreichweitige Ordnung verhindern. Erst bei Erwärmung heilen diese Oberflächenfehlstellen aus und die geordnete (2x1) Phase kann entstehen. Jackman et al. bemerken allerdings, daß auf Grund der Kristallperiodizität (1x1) Gebiete ohne Korngrenzen zusammenwachsen können und nur Stufen, Punktdefekte oder die Unordnung in der CO Schicht selbst die Ausbildung der geordneten Phase verhindern können /98/. Durch die Beobachtung von Ferrer und Bonzel /99/, daß bei CO Adsorption auf einer metastabilen (1x1) Pt(110) Fläche selbst bei 140K sofort die geordnete (2x1) p2mg Phase auftritt, wird jedoch das "Korngrenzen-Modell" von Hofmann et al. gestützt. Wahrscheinlich treten die Korngrenzen nicht im Substrat, sondern beim Zusammenwachsen von CO Inseln mit unterschiedlichen Kippsequenzen der CO Moleküle, wie im folgenden Kapitel erklärt wird, auf. Erst durch Ausheilen bei erhöhter Temperatur kann eine langreichweitige Ordnung durch eine alternierende Kippung der Moleküle entstehen.

Die Polarwinkelverteilungen für CO/Ni(110)(1x1) in Abb. 30 gleichen in den Grobstrukturen denen von CO auf Ni(100). Die Winkelverteilung der Emission aus dem 5 σ Orbital, die auf eine Kippung der Molekülachse sehr empfindlich reagiert, zeigt für $\vec{A} \parallel [001]$ eine geringe Veränderung, wie sie für eine leichte Neigung der CO Achse zu erwarten wäre.

In der ungeordneten (1x1) Phase (300K) ist CO also im wesentlichen senkrecht auf Ni(110) adsorbiert, wobei aber eine geringfügige Kippung der CO Achse in [001] Richtung ($\leq 10^\circ$) oder die Existenz vereinzelt stärker gekippter Moleküle jedoch aus den Meßergebnissen nicht auszuschließen ist. W. Riedl beobachtete mit Elektronenstoß-desorption in [001] Richtung leicht gekippte CO Moleküle, die auf einer gekühlten Ni(110) Probe in einer (2x1)p2mg Überstruktur adsorbiert waren /96/. Bei Erhöhung der Temperatur erhielt er eine überwiegend senkrechte Adsorption. Bandy et al. schließen aus der Elektronenenergieverlustspektroskopie, daß in der geordneten (2x1) p2mg Phase ausschließlich Brückenplätze und in der ungeordneten Phase auch "on-top" Plätze bevölkert werden /100/. Nishijima et al.

kommen zu ähnlichen Ergebnissen und schließen aus den fehlenden Energieverlustpeaks für die Ni - CO Biegung (frustrierte Rotation), daß CO in der ungeordneten Phase senkrecht orientiert ist./101/. Dies ist jedoch keine empfindliche Methode um eine gekippte Orientierung festzustellen, denn die erwartete Intensität für die frustrierte Rotation bei geneigten Molekülen ist gering.

6.2 Strukturmodell : CO/Pt(110) (2x1)p2mg

Lambert hat als erster das Fehlen von Reflexen im (2x1) LEED Bild von CO auf Pt(110) (und Ni, Ir, Pd) durch die Existenz einer Gleitspiegellinie entlang [110], die durch Zickzackketten von CO entsteht, richtig erklärt /14/. Schon in dieser Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß die Zickzackketten durch gekippte Moleküle verursacht sein können. Lambert bezeichnete jedoch fälschlicherweise die Adsorbatstruktur mit der Raumgruppensymmetrie p1g1, obwohl in allen gezeichneten Adsorptionsmodellen Spiegellinien senkrecht zu den Gleitspiegellinien existieren /14,69/. In allen nachfolgenden Arbeiten (mit einer Ausnahme /101/) wurde obige Bezeichnungsweise kritiklos übernommen. Nur das Modell von Hofmann et al. /15/ gehört zur p1g1 Raumgruppe, denn für die Anordnung mit in schrägen Richtungen gekippten CO Molekülen gibt es keine Spiegellinien. Comrie et al. geben aus bindungsgeometrischen Gründen kurze Brückenplätze auf den [110] Reihen für die CO Moleküle an /69/. Durch kleine Verschiebungen in [001] Richtung entstehen die Zickzackketten. Hofmann et al. legen durch Messung der C-O und CO-Pt Streckschwingungen "on-top" Adsorptionsplätze fest /16/.

In Abb.37 ist das Strukturmodell gezeichnet, das aus unseren Messungen folgt. Die CO Moleküle sind in alternierenden Reihen in [001] Richtung gekippt. Alle CO Moleküle sitzen auf äquivalenten Plätzen, die Gleitspiegellinien und die dazu senkrechten Spiegellinien fallen mit Spiegelebenen des Substrats zusammen. Die Raumgruppensymmetrie des gesamten Adsorbatkomplexes ist p2mg und die Einheitszelle mit einer zwei-molekularen Basis besitzt eine (2x1) Überstruktur in Bezug auf das Substrat. Dies ist konsistent mit dem LEED Bild. Die Bedeckung in diesem und in allen vorherigen Modellen /14,69,15/ ist $\theta=1$. Mit der Methode der nuklearen Mikroanalyse (NMA) haben Jackman et al. die absolute Bedeckung bei verschiedenen Temperaturen bestimmt /98/. Sie erhalten bei 140K $\theta=1$ und bei 300K $\theta=0.78-0.88$. Der Meßwert bei 300K steht im Widerspruch zum beobachteten LEED Bild und ist noch unverstanden.

CO/Pt(110) (2x1)p2mg

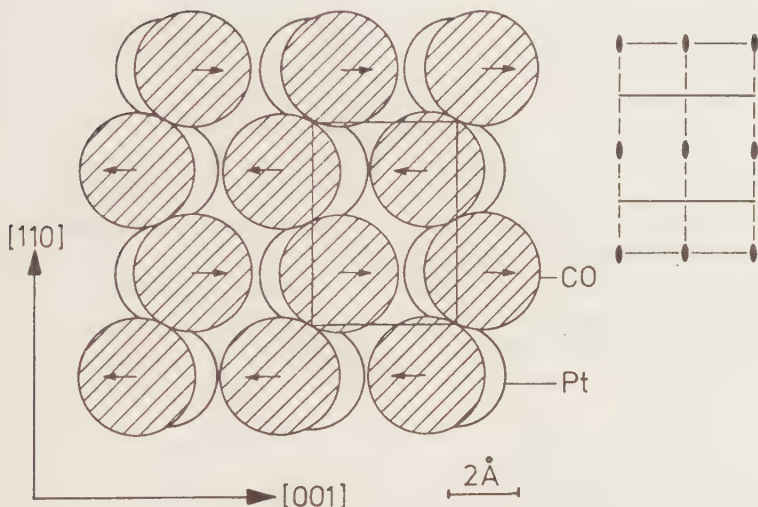


Abb. 37 Strukturmodell für CO auf Pt(110). Durch die Kippung der Molekülachse (Pfeile) entsteht die (2x1)p2mg Überstruktur. Die Symmetrieelemente der Einheitszelle sind angegeben.

Die Zickzackreihen entstehen, weil die CO Moleküle mit einem Van der Waals Durchmesser von ca. $3.1\text{\AA}$ beträchtlich größer als der inneratomare Abstand des Substrats in [110] Richtung ($2.77\text{\AA}$) sind. Dieses Platzproblem kann entweder durch seitliche Verschiebung des gesamten Moleküls oder durch eine Verkippung der Molekülachse gelöst werden. Da letzteres beobachtet wird, ist indirekt gezeigt, daß es energetisch günstiger ist, die Molekülachse zu neigen als die "on-top" Bindung durch eine Verschiebung zu verändern. Die Verkippung wird aber erst dann wirklich plausibel, wenn das CO Molekül am O Atom "dicker" als am C Atom ist. Ein Blick auf die Ausdehnung der 4s und 5s Wellenfunktionen des freien CO (z.B. Abb.15) zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Ni-CO Clusterrechnungen zeigen aber,

daß das 5σ Orbital bei der Bindung seitlich "schrumpft", während das 4σ Orbital nahezu unverändert bleibt /71,73/. Das 1π Orbital hat die größte Ausdehnung am Sauerstoff; sie übersteigt in diesen Rechnungen die Größe des 5σ Orbitals. Greuter et al. bemerken ebenfalls, daß durch die Adsorption die Ladungsverteilung so geändert wird, daß die besetzten Orbitale mehr Sauerstoffcharakter erhalten und CO am O Atom negativer wird /77/. Die gefundene alternierende Kippung der Molekülachse bewirkt ein maximales Ausweichen der Moleküle am Sauerstoffatom und gibt einen Hinweis, daß dort die abstoßende Wechselwirkung groß ist.

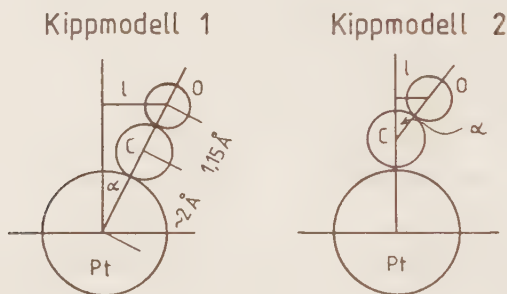


Abb. 38 Zwei Kippmodelle für CO auf Pt(110)

Ein genaues Kippmodell läßt sich aus der groben Bestimmung des Kippwinkels nicht gewinnen. Zwei Kippmöglichkeiten, wie in Abb.38 skizziert, sind im Prinzip vorstellbar. Im ersten Fall ist das gesamte CO Molekül "abgerollt", im zweiten nur "weggekippt". Die maximale Auslenkung der Sauerstoffatome l ist dann erreicht, wenn die Abstände zwischen zwei, einander schräg zugeneigten, und zwei, einander schräg weggeneigten Sauerstoffatomen gleich sind (siehe Strukturmodell in Abb.37). Dies ist für $l_{\max} = 1/4 a$ (a =Gitterkonstante von Pt) gegeben. Würde die Auslenkung l durch eine Verschiebung der CO Moleküle erreicht, müßte sich für diesen Fall ($l=l_{\max}$) eine $c(2 \times 1)$ Überstruktur im LEED Bild zeigen. Durch eine gekippte Orientierung bleibt jedoch auch für $l=l_{\max}$ die $p2mg$ Symmetrie erhalten. Der Winkel $\alpha_{\max}$, mit dem diese maximale Auslenkung erreicht

wird, ist im ersten Fall $\sim 18^\circ$ und im zweiten Fall $\sim 58^\circ$. Bei der Diskussion der Energiedispersionen in Kap.6.4 werden sich Hinweise ergeben, daß l deutlich kleiner als $l_{\max}$ ist. Bei einem Kippwinkel von ungefähr 20° ist deshalb eher Modell 2 oder ein Mittelweg zwischen beiden Extremfällen realisiert.

Eine Kippung der Molekülachse entsprechend Modell 2 wurde von Bauschlicher und Bagus für ein Ni-NO Cluster diskutiert /102/. Die Kippkonfiguration wird durch eine Ni4s - N2p Bindung vermittelt, wobei die Neigung der NO Achse durch eine "sp² -artige" Hybridisierung beim N entsteht. In wieweit dieses Modell auf CO, in dem etwas andere Bindungsverhältnisse als beim NO herrschen (ein Elektron weniger), übertragen werden kann, ist noch unklar und müßte weiter untersucht werden.

6.3 "Shape" - Resonanz

Wie bei der Erläuterung der Meßergebnisse einführend dargestellt, ist die Anregung in σ^* Kontinuumszustände für gewisse Energien resonanzartig überhöht. Dies ist eine Folge des Molekülpotentials, das für die Partialwelle $l=3, m=0$ des Kontinuumszustands auch für bestimmte positive Energien eine Art Topf bilden kann, in dem "quasi-gebundene" Zustände existieren /103,13,45,104/. Da $4\sigma^*(5\sigma) \rightarrow 6\sigma^*$ Übergänge nur mit $\vec{A}_{||}$ angeregt werden können, sollte für reine s-Polarisation und senkrechter Orientierung der Molekülachse keine Resonanz zu beobachten sein. Allyn et al. haben dies neben der Winkelverteilung als zusätzlichen Test für die senkrechte Adsorption von CO auf Ni(100) benutzt /6/.

Für unseren Vergleichsfall für senkrechte Orientierung der CO Achse, CO/Pt(111), ist für das $4\sigma^*$ Niveau nur eine geringe Überhöhung des Anregungswirkungsquerschnitts bei $\hbar\omega = 32-33\text{eV}$ zu beobachten (Abb.31). Da das Licht nur zu ca. 87% s-polarisiert ist, läßt sich die leichte Überhöhung durch den Restanteil der Strahlung parallel zur Molekülachse erklären. Das $5\sigma^*$ Niveau zeigt eine stärkere Resonanzüberhöhung. Dies wird auch in anderen CO Adsorbatsystemen beobachtet. Bei CO auf Co(0001) haben Greuter et al. eine starke Abhängigkeit der $5\sigma^*$ Resonanzhöhe von der Bedeckung beobachtet /77/. Sie führen diesen Effekt und die, im Vergleich zum $4\sigma^*$ Niveau, stärkere $5\sigma^*$ Resonanz auf die Veränderung des $5\sigma^*$ Orbitals bei der Adsorption zurück. Loubriel et al. zeigen, daß das für die Resonanzstärke verantwortliche Dipolmatrixelement $\langle f|r|i \rangle$ für das $5\sigma^*$ Niveau beim freien CO klein ist und eine Elektronenumlagerung bei der Adsorption eine starke Erhöhung der Emission aus der Sauerstoffseite von CO ergibt /105/. Bei der Adsorption dreht sich das Dipolmoment von CO um und die Sauerstoffseite wird negativer /77/.

Die in Abb.32 gezeigten Resonanzkurven für CO/Pt(110) (2×1)p2mg für die zwei Geometrien $\vec{A}_{||} [110]$ und $\vec{A}_{||} [001]$ entsprechen im allgemeinen der Erwartung, die man aus dem Strukturmodell mit in $[001]$ Richtung gekippten Molekülen gewinnt: Für $\vec{A}_{||} [001]$ existiert eine

stärkere $\vec{A}_{||}$ Komponente, und die Resonanz ist für beide Niveaus, 56 und 46, stärker als für $\vec{A}_{||}$ [110] ausgeprägt. Leider kann die Größe der Resonanzüberhöhung bei CO/Pt(111) nicht direkt mit der bei CO/Pt(110) verglichen werden, da für das erste System die Messung am TGM1 Monochromator (1983) und für das zweite am TGM3 (1984) durchgeführt wurden. Die Polarisation des Lichts nach dem TGM3 ist unbekannt. Die verbleibende Resonanzüberhöhung beim 46(56) Orbital für $\vec{A}_{||}$ [110] kann durch die unvollständige Polarisation entstehen. Rechnungen zur shape-Resonanz für CO/Metall Cluster und die beiden Fälle, $\vec{A}$ parallel und $\vec{A}$ senkrecht zur Molekülachse sind bisher nur von Schichl durchgeführt worden /45/. Da beide Fälle für diese Messungen wichtig sind, soll die entsprechende Abbildung aus der Arbeit dargestellt werden. Abb.41 zeigt in der linken Spalte die Resonanzkurven für $\vec{A}_{||}$ und in der rechten Spalte für $\vec{A}_{\perp}$ für die 46, 56 und 1π Orbitale bei verschiedenen CONi_x Clustern. Erstaunlicherweise stellt man fest, daß auch mit der reinen Polarisation $\vec{A}_{\perp}$ für das 56 Orbital und auch für das 46 Orbital beim CONi_9 Cluster eine deutliche Resonanzüberhöhung in den Rechnungen auftritt. Sie sind zwar wesentlich kleiner als für den Fall $\vec{A}_{||}$, lassen sich aber nicht in dem eingangs geschilderten einfachen Anregungsbild verstehen. Falls diese Rechnungen verläßlich sind, würde die Methode, aus dem Verschwinden der Resonanzüberhöhung in s-Polarisation auf die Adsorptionsgeometrie zu schließen, nicht immer zu richtigen Aussagen führen. Auch Li et al. erhalten aus CONi Clusterrechnungen mit p-Polarisation je nach Annahme des Adsorptionsplatzes ("on-top" oder Brücke) und des inneren Potentials ein Auftreten oder Verschwinden der Resonanzstruktur /106/. Dies zeigt, daß Rechnungen noch unbefriedigende Ergebnisse liefern. Auch die Lage und Breite der Resonanzmaxima werden in der Theorie nicht richtig wiedergegeben /104/. In der Gasphase liegen die gemessenen Maxima bei den kinetischen Energien von 12.3eV(46) und 9.6eV (56)/85/, für das Adsorbat CO/Metall bei 16-19eV (46) und 15-18eV (56).

Für CO/Pt(110) wurden die Maxima bei $\hbar\omega = 32-33\text{eV}$ (46) und 34eV (56) beobachtet. Mit den Bindungsenergien aus Tab.3 und einer Austrittsarbeit von ca. 6eV ergeben sich für die kinetischen Energien der Maxima $\sim 15\text{eV}$ (46) und $\sim 19\text{eV}$ (56). Diese Meßwerte liegen außerhalb

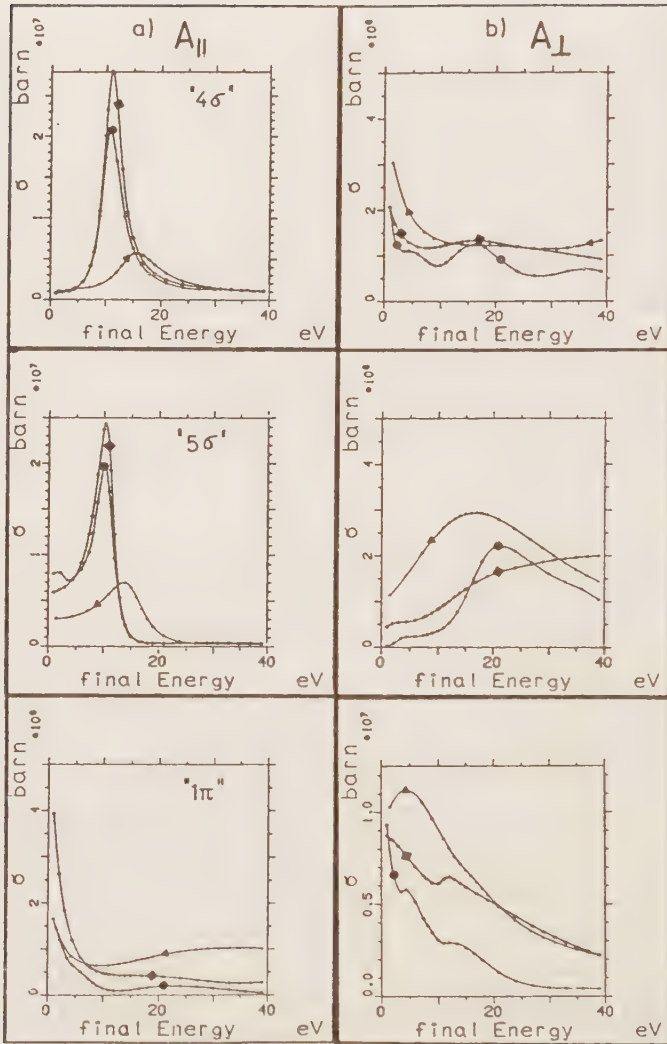


Abb. 39 Berechnete winkelintegrierte shape-Resonanzkurven mit der Polarisation $A_{||}$ (a) und $A_{\perp}$ (b) für CO ($\blacktriangle$), NiCO ($\blacklozenge$) und Ni₃CO ($\bullet$).
Entnommen aus /45/.

der Werte bei anderen Flächen und stimmen nicht mit Messungen von von Hofmann et al. überein, die am gleichen System durchgeführt wurden /17/. Die Abweichungen sind hier drastisch, denn Hofmann et al. erhalten die Resonanzmaxima bei $\hbar\omega = 38\text{eV}$ (46) und 29eV (56). Die unterschiedlichen Meßergebnisse lassen sich aber klar auf die verschiedenen Meßmethoden zurückführen: Alle anderen Messungen wurden winkelaufgelöst meist in senkrechter Emission durchgeführt, während mit dem Display-Type Analysator winkelintegriert in einem Konus von ca. 90° gemessen wurde. Beide Methoden liefern nur dann gleiche Ergebnisse, wenn sich die Winkelverteilung der Intensität als Funktion der Photonenenergie nicht ändert. Dies ist jedoch nicht der Fall. Wie aus Abb.26 für CO/Pt(110) (46 Orbital) ersichtlich, ist bei $\hbar\omega = 33\text{--}35\text{eV}$ geringe Emission bei $\theta=0^\circ$ und die Emissionsmaxima sind innerhalb des Akzeptanzkonuses. Bei $\hbar\omega = 40\text{--}50\text{eV}$ steigt dagegen die Emission bei $\theta=0^\circ$ und die Emissionskeulen wandern aus dem erfaßten Raumwinkel heraus. Eine winkelaufgelöste Messung bei $\theta=0^\circ$ wird daher das Resonanzmaximum bei höherer Photonenenergie und die winkelintegrierte bei niedrigerer Photonenenergie sehen. Dies ist genau die Tendenz in den Abweichungen zwischen unseren Messungen und denen von Hofmann et al. für das 46 Niveau und erklärt die Diskrepanz. Diese Problematik ist bisher in der Literatur (bis auf Seabury et al. /41/) nicht diskutiert worden und ist sicherlich für die starke Streuung in den Ergebnissen verantwortlich.

Nehmen nur $5 \rightarrow 6$ Übergänge an der Resonanz teil, so werden sie in der Davenport-Formel (6.1) durch die Matrixelemente G_6 und $G_{6\pi}$ beschrieben. $G_6(\theta)$ ist maximal in Richtung der Molekülachse ($\theta=0^\circ$) und das Resonanzverhalten dieses Terms wird bei senkrechter Meßrichtung sondiert. Dagegen verschwindet der Interferenzterm $G_{6\pi}(\theta)$ für $\theta=0^\circ$ und wird bei der Messung der senkrechten Emission nicht berücksichtigt. Ein Vergleich mit Theorien, bei denen der Wirkungsquerschnitt über alle Raumrichtungen gemittelt wird /13,45, 104/, ist dann nicht gerechtfertigt.

Die Emission aus dem 1π Orbital zeigt keine Resonanzstruktur (Abb. 32b), obwohl $\pi \rightarrow 6$ Übergänge erlaubt sind. Gustafsson berechnete Wirkungsquerschnitte für $\pi \rightarrow 6, \pi, \delta$ Übergänge und stellte

fest, daß der $\pi \rightarrow \delta$ Übergang alle anderen Kanäle weit überwiegt /82/. Dies erklärt, warum beim 1π Wirkungsquerschnitt im Einklang mit den Berechnungen von Schichl in Abb.39 keine Resonanzüberhöhung zu beobachten ist.

Die 46 Resonanzkurven für die ungeordnete Adsoption von CO auf Pt(110) (1x1) (Abb.33) zeigen für $\vec{A}||[001]$ eine geringere Überhöhung als im geordneten Fall und für $\vec{A}||[110]$ eine stärkere. Dies ist in Übereinstimmung mit dem aus den Winkelverteilungen entworfenen Bild von schwächer geneigten CO Molekülen, die nicht ausschließlich in $[001]$ Richtung gekippt sind.

6.4 Energiedispersion des 4σ Niveaus

Im chemisorbierten CO sind das 5σ und 1π Niveau energetisch eng benachbart und hybridisieren daher bei der Ausbildung von Bändern in geordneten Adsorbatstrukturen. Da außerdem das 5σ Orbital an der Bindung zum Metall beteiligt ist, eignet sich der 5σ - 1π Bandkomplex nicht für ein einfaches Verständnis der Dispersion. Rechnungen zur Dispersion der CO Zustände wurden bisher meist an "freitragenden" CO Schichten durchgeführt, die Wechselwirkung zur Unterlage wurde vernachlässigt /76,77/. Die berechneten 4σ Bandbreiten für verschiedene CO Bedeckungen auf Co(0001)/77/ und Pd(100) /76/ stimmen teilweise gut mit den gemessenen Bandbreiten überein. In einigen Rechnungen wurde die CO-Substrat Wechselwirkung mit berücksichtigt: Für CO auf Ni(100) c(2x2) erhält Bullett zu große Bandbreiten /107/, und die 4σ Werte von Kasovski stimmen zwar gut mit den Messungen aus Kap.5.2.2 überein, er erhält aber für freitragendes CO eine unphysikalische Dispersionsrichtung (minimale 4σ Bindungsenergie bei $\bar{\Gamma}$)/108/. Im allgemeinen sind alle berechneten 5σ und 1π Bandbreiten zu groß. In den Rechnungen wird die Bandbildung im "tight-binding"-Schema behandelt, eine Näherung, die sicherlich für die kurzreichweitige CO-CO Wechselwirkung mit einer schwachen Überlappung der Wellenfunktionen gut ist.

Während das LEED Bild direkt die Symmetrie des zweidimensionalen reziproken Gitters zeigt, erhält man aus der Energiedispersion sowohl die Form der Energiebänder als auch die Bandbreite. Die Symmetrie des Bandverlaufs ist mit dem reziproken Gitter verknüpft (Brillouinzonen) und die Bandbreite spiegelt die lokale zweidimensionale Koordination im Adsorbat wieder (lokale CO Abstände). Jensen und Rodin haben die Dispersion der CO Niveaus am System CO/Fe(110) untersucht und eine starke Diskrepanz zwischen den Messungen und einem Strukturmodell festgestellt, das durch die Überstruktur im LEED Bild nahegelegt wurde /109/. Es wurde daraufhin ein neues Modell entworfen, das in Übereinstimmung mit der gefundenen relativ isotropen Energiedispersion des 4σ Niveaus ist. Die Autoren verwendeten eine sogenannte "parametrisierte tight-binding" Rechnung, bei der der Dispersionsverlauf durch die Symmetrie des

Adsorbats gegeben ist und die Überlapp-Matrixelemente als Parameter eingesetzt werden. Eine Wechselwirkung zur Unterlage wird nicht berücksichtigt. Diese Methode bietet sich an, um mit einfachsten Mitteln die eigenen Meßergebnisse zu untersuchen, das Strukturmodell aus Kap.6.2 zu testen und die Überlapp-Matrixelemente mit anderen Messungen und Rechnungen zu vergleichen.

Im tight-binding Formalismus werden atomare (molekulare) Wellenfunktionen $\varphi_i(\vec{r})$ zu Blochfunktionen $\Psi_{i\vec{k}}(\vec{r})$ verknüpft (siehe z.B. /110/).

$$\Psi_{i\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} \varphi_i(\vec{r}-\vec{R}) \quad (6.2)$$

Die Summation erstreckt sich über alle realen Gittervektoren $\vec{R}$. Die Matrixelemente des Hamiltonoperators H sind durch

$$H_{ij} = N \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k}\vec{R}} A_{ij}(\vec{R})$$

mit $A_{ij}(\vec{R}) = \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}) H \varphi_j(\vec{r}) d^3r \quad (6.3)$

gegeben. Der Hamiltonoperator beschreibt die Energie der Elektronen im Potential des Kristalls (z.B. hier im zweidimensionalen "CO-Schichtkristall") für eine geeignete Einelektronennäherung. Wenn die atomaren (oder molekularen) Orbitale so gewählt sind, daß die Blochfunktionen orthonormal sind, sind die Energien der Bänder durch die Wurzeln der Gleichung

$$\det \left| H_{ij}(\vec{k}) - e \delta_{ij} \right| = 0 \quad (6.4)$$

gegeben /110/. Für ein isoliertes $s(\delta)$ -Niveau erhält man ein Band mit der Energie:

$$e(\vec{k}) = e_0 - \sum_{\vec{R}} b(\vec{R}) \cdot \cos \vec{k}\vec{R} \quad (6.5)$$

Die Bandbreite wird durch die Elektronen-"hopping" Überlapp-Matrixelemente

$$b(\vec{R}) = - \int \varphi_i^*(\vec{r}-\vec{R}) \cdot \Delta U(\vec{r}) \cdot \varphi_j(\vec{r}) d^3r \quad (6.6)$$

beschrieben, wobei ΔU die Differenz zwischen dem Kristallpotential

und dem atomaren (molekularen) Potential angibt. Diese Matrixelemente sollen im folgenden als Parameter angesetzt werden /109/.

CO/Ni(100) c(2x2)

In der c(2x2) Überstruktur von CO auf Ni(100) (Abb.40a) hat jedes CO Molekül vier nächste Nachbarn im Abstand $R_1=3.52\text{\AA}$ und vier übernächste im Abstand von $R_2=4.98\text{\AA}$. Setzt man zwei Überlapp-Parameter $b(R_1)=b_1$ und $b(R_2)=b_2$ an und wertet die Gittersumme von Gl.(6.5) für acht CO Gitterplätze aus, erhält man den Bandverlauf für das 46 Niveau im reziproken $\vec{k}_{\parallel}$ Raum. In Abb.40b ist die Brillouinzone (BZ) zusammen mit den zwei Meßrichtungen zu den hochsymmetrischen

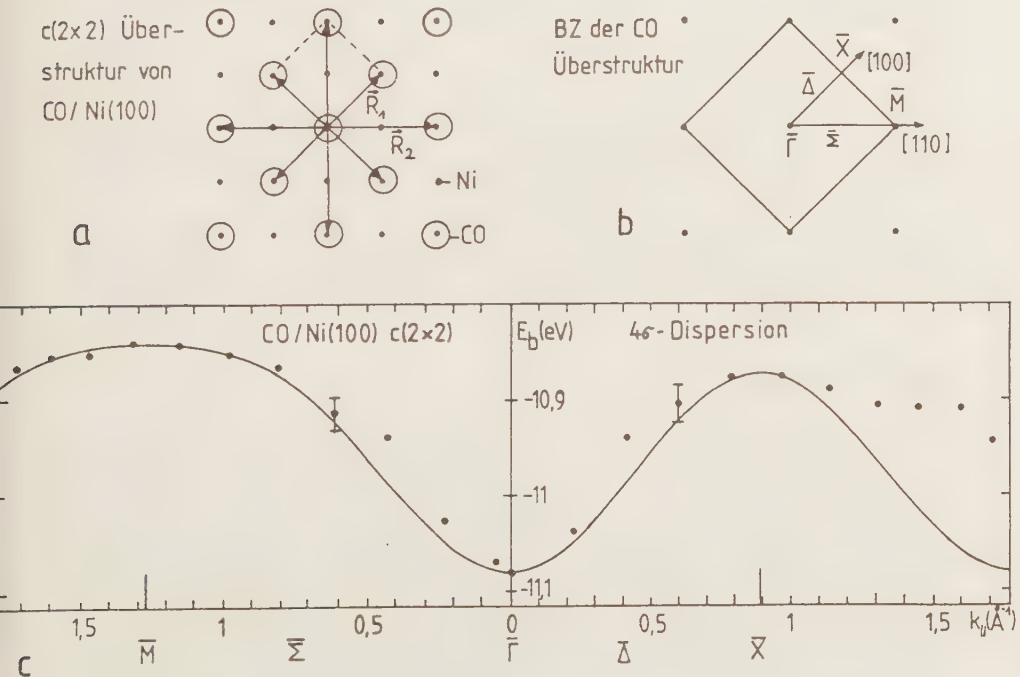


Abb. 40 46 Dispersion von CO/Ni(100) c(2x2)
a) zweidimensionales Gitter der c(2x2) Überstruktur
b) Brillouinzone
c) Berechneter und gemessener Bandverlauf

Punkten auf dem Zonenrand $\bar{M}$ und $\bar{X}$ angegeben. Die gemessenen 46 Bandbreiten aus Tabelle 4 können mit den berechneten verglichen

$$e(\bar{M}) - e(\bar{\Gamma}) = 8b_1 = 0.24\text{eV}$$

$$e(\bar{X}) - e(\bar{\Gamma}) = 4b_1 + 8b_2 = 0.21\text{eV}$$

und die Matrixelemente b bestimmt werden:

$$b(3.52\text{\AA}) = 0.03 \pm 0.003 \text{ eV}$$

$$b(4.98\text{\AA}) = 0.011 \pm 0.004 \text{ eV}$$

Sie geben die Tendenz, einen geringeren Überlapp bei größerem CO Abstand R richtig wieder. In Abb.40c ist das, mit diesen Parametern berechnete Energieband zusammen mit den Meßpunkten gezeichnet. Die Übereinstimmung in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ Richtung ist gut und für die $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ Richtung gibt es nur stärkere Abweichungen bei größeren $k_{\parallel}$ Werten. Da Adsorbatstrukturen (und besonders $c(2 \times 2)$ CO/Ni(100) /95/) keineswegs so gut wie ein Kristallgitter geordnet sind, gibt es kleinere Verrückungen von den idealen Gitterplätzen, die im reziproken Raum bei bei größeren $k_{\parallel}$ Werten zu Abweichungen führen könnten.

Frühere Messungen in $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ Richtung von Horn et al. ergaben eine zu geringe Bandbreite ($\sim 0.15\text{eV}$) und eine falsche Periodizität der Dispersion in $k_{\parallel}$ /7/.

CO/Pt(111) $c(4 \times 2)$

In der $c(4 \times 2)$ Überstruktur von CO auf Pt(111) hat jedes Molekül vier Nachbarn im Abstand $R_1 = 3.67\text{\AA}$, zwei weitere im Abstand $R_2 = 4.8\text{\AA}$ und zwei noch entferntere im Abstand $R_3 = 5.54\text{\AA}$ (Abb.41a). Wird wiederum nach Gl.(6.5) über die acht CO Gitterplätze summiert und entsprechend den drei Abständen die Überlapp-Parameter b_1, b_2, b_3 eingesetzt, ergibt sich die 46 Energiedispersion für die $c(4 \times 2)$ Überstruktur in der Brillouinzone (Abb.41b). Leider Überlagern sich drei, um 120° gedrehte Domänen, so daß in den zwei Meßrichtungen $[110]$ und $[112]$ (bezogen auf die (111) Fläche) über drei Energiedispersionen gemittelt werden muß. Durch die zwei Bandbreiten in den gemessenen Richtungen lassen sich die drei Parameter $b_1 - b_3$ nicht eindeutig festlegen. Durch eine Wahl der Überlappenelemente nach ab-

fallender Stärke von b mit wachsendem CO Abstand

$$b(3.67\text{\AA}) = 0.027\text{eV}$$

$$b(4.8\text{\AA}) = 0.013\text{eV}$$

$$b(5.54\text{\AA}) = 0.008\text{eV}$$

konnte in beiden Richtungen die gerechnete an die gemessene 46° Dispersion angepaßt werden. Man erhält eine gute Übereinstimmung mit dem Kurvenverlauf in Abb.41c und durch die Ausschmierung auf Grund

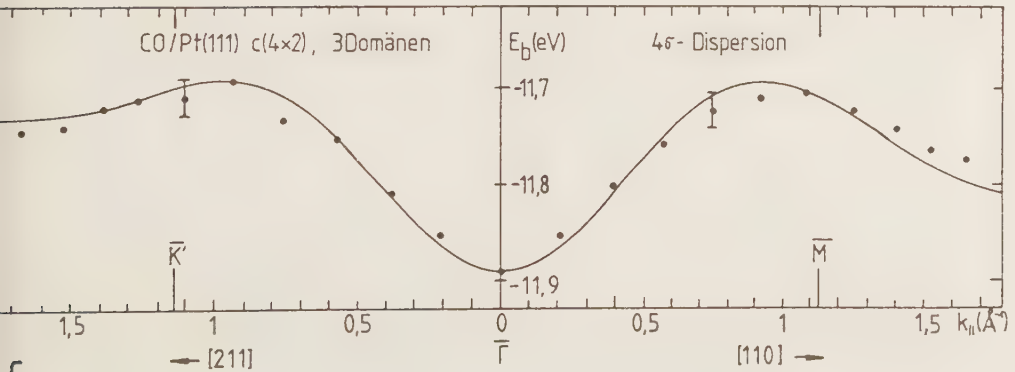
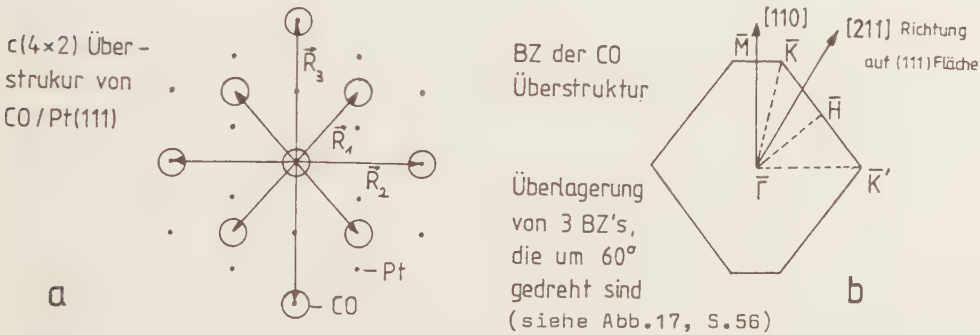


Abb. 41 46° Dispersion von CO auf Pt(111) c(4x2)
a) zweidimensionales Gitter der c(4x2) Überstruktur
b) Brillouinzone (3 Domänen)
c) Berechneter und gemessener Bandverlauf

der Domänenbildung ergibt sich eine fast identische Dispersion in beiden Richtungen. Dies wurde auch bei der $c(4 \times 2)$ Überstruktur von CO auf Pd(111) beobachtet /67/.

CO/Pt(110) (2x1)p2mg

Für die (2x1)p2mg Überstruktur sind die Verhältnisse komplizierter, da eine Einheitszelle mit einer Basis aus zwei CO Molekülen vorliegt (Abb.42a) und die Moleküle in [001] Richtung alternierend gekippt sind. Für das $4d$ Orbital, das im Bereich seiner größten Ausdehnung annähernd kugelförmig ist, wird sich das Überlapp-Matrixelement b nicht wesentlich durch die Neigung der Molekülachse ändern /111/. Daher wird eine Verkipfung der Moleküle für diese Diskussion in erster Näherung als Auslenkung $l = \xi \cdot a$ (a =Gitterkonstante von Pt) in [001] Richtung behandelt werden. Da die Größe dieser Auslenkung unbekannt ist (siehe Kap.6.2 und Abb.38), sind von den vier kürzesten CO Abständen in der (2x1)p2mg Überstruktur R_2, R_3 und R_4 variabel und hängen von l ab; $R_1 = 3.92 \text{ \AA}$ ist fest. Bedeutend sind drei Überlapp-Parameter b_1, b_2, b_3 , während b_4 wegen des großen Abstandes R_4 als klein angesehen werden kann.

Um die Basis aus zwei Molekülen zu berücksichtigen, kann aus den geraden δ Funktionen eine symmetrische und eine antisymmetrische Linearkombination gebildet werden /109,112,113/.

$$\begin{aligned} \varphi_1(\vec{r}) &= 1/\sqrt{2} (\varphi(\vec{r}-\vec{d}) + \varphi(\vec{r}+\vec{d})) \\ \varphi_2(\vec{r}) &= 1/\sqrt{2} (\varphi(\vec{r}-\vec{d}) - \varphi(\vec{r}+\vec{d})) \end{aligned} \quad (6.7)$$

$\vec{d}$ gibt die Position der Basismoleküle von einer Ecke der (2x1) Zelle an. Aus den zwei Linearkombinationen berechnet man mit Gl. (6.4) zwei Energiebänder, die am $\bar{\Gamma}$ Punkt der symmetrischen und antisymmetrischen Anordnung der Orbitale entsprechen. Der Verlauf der Bänder in der Brillouinzone (Abb.42b) zeigt eine Besonderheit auf Grund der Gleitpiegelebene in [110] Richtung: Auf dem Zonenrand, der den $\bar{\Gamma}$ und $\bar{S}$ Punkt enthält, existiert keine waagrechte Tangente der Bänder, sie sind auf dieser Linie nicht aufgespalten. Dies ist eine Folge des geometrischen Strukturfaktors

$$S_{\vec{K}} = \sum_j e^{i\vec{K}\vec{d}_j} \quad \begin{array}{l} \vec{K} = \text{reziproker} \\ \text{Gittervektor} \\ \vec{d}_j = \text{Vektor zu den} \\ \text{Basismolekülen} \end{array} \quad (6.8)$$

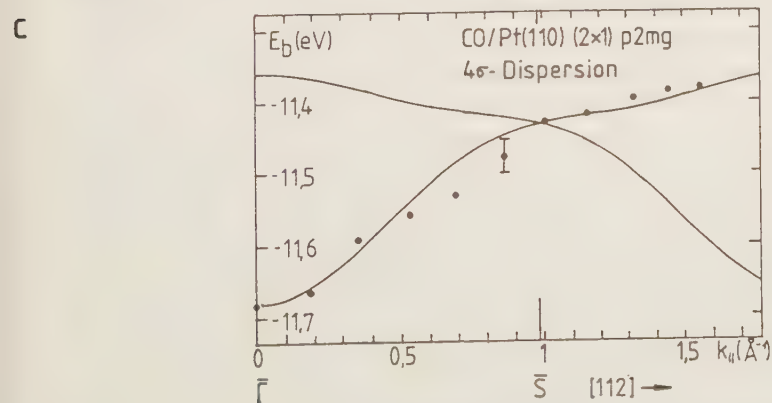
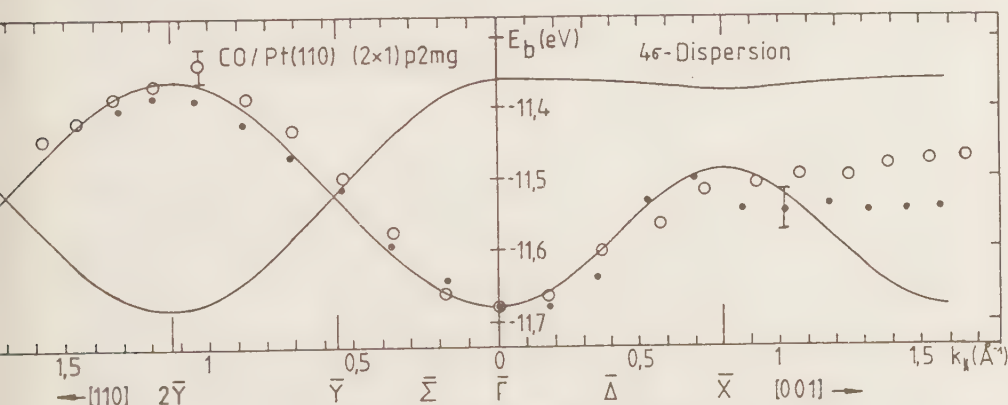
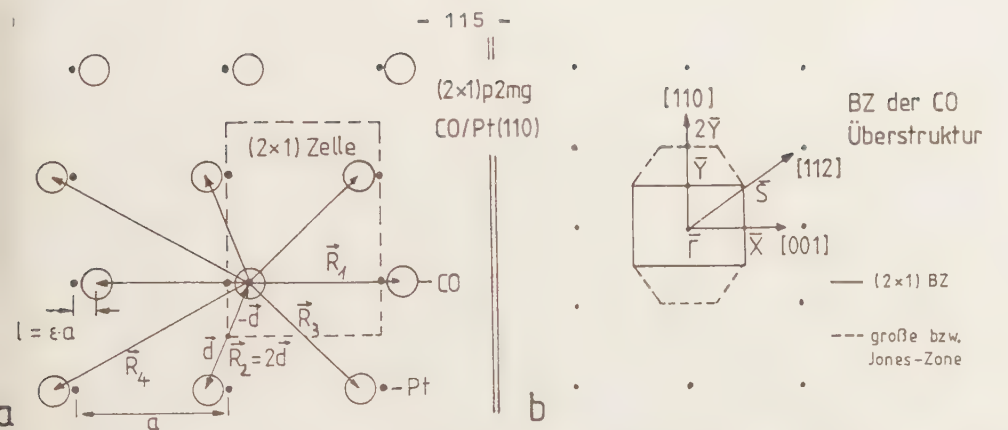


Abb. 42 4s Dispersion von CO auf Pt(110) (2x1)p2mg

- a) Gitter der (2x1)p2mg Struktur; Auslenkung $l = \epsilon \cdot a$
 b) Brillouinzone; (2x1) Zone und "Jones-Zone"
 c) Berechneter und gemessener Bandverlauf
 o, • Messungen bei zwei verschiedenen Präparationen

der in $[110]$ für $K_y = n\pi/(\sqrt{2}a)$ ($K_x=0$; n ungerade) verschwindet und auch für das Fehlen der LEED Überstrukturreflexe in dieser Richtung verantwortlich ist. Damit verschwinden die entsprechenden Fourierkomponenten des Potentials und die Energiebänder spalten in dieser Braggebene nicht auf (in erster Ordnung Störungstheorie)/110/. Jones führte daher eine "große-" oder sogenannte "Jones-Zone" ein, in der erst die volle Symmetrie der Bänder sichtbar wird /110/. Abb.42b zeigt die kleine BZ der (2×1) Überstruktur und gestrichelt die erweiterte Jones-Zone. In Übereinstimmung mit dieser Überlegung wurde nicht bei $\bar{Y}$, sondern bei $2\bar{Y}$ auf dem Rand der Jones-Zone der Umkehrpunkt der Dispersion aller CO Niveaus gefunden. Aus dem Vergleich der experimentellen 46 Bandbreiten (Mittelwert aus 2 Messungen) mit den berechneten

$$\begin{aligned} e(2\bar{Y}) - e(\bar{F}) &= 4b_2 + 4(b_3+b_4) &= 0.32\text{eV} \\ e(\bar{X}) - e(\bar{F}) &= 4b_1 + 4(b_3+b_4) &= 0.17\text{eV} \\ e(\bar{S}) - e(\bar{F}) &= 4b_1 + 2b_2 + 2(b_3+b_4) &= 0.25\text{eV} \end{aligned} \quad (6.9)$$

erhält man:

$$\begin{aligned} b_1 &= b(3.92\text{\AA}) = 0.022 \pm 0.003 \text{ eV} \\ b_2 &= b(R_2) = 0.058 \pm 0.004 \text{ eV} \\ b(R_3) + b(R_4) &= 0.021 \pm 0.004 \text{ eV} \end{aligned}$$

Diese Werte sind mit einem Fit-Programm von Herrn Prof. Bross gewonnen wurden. Die berechneten Bänder sind zusammen mit den Meßwerten in Abb.42c gezeichnet. Die experimentellen Punkte folgen dem Band, das bei $\bar{F}$ die tiefste Energie besitzt; in $\bar{F} - \bar{X}$ Richtung gibt es eine Abweichung bei größeren $k_{\parallel}$ Werten. Das Band mit der größeren Bindungsenergie bei $\bar{F}$ gehört an diesem Punkt zur symmetrischen Kombination, das andere zur antisymmetrischen. Entlang $\bar{\Delta}$, $\bar{\Sigma}$ mischen diese Zustände mit einem $k_{\parallel}$ abhängigem Mischwinkel (Hybridisierung). Bei $\bar{X}$ ist diese Mischung ohne Kreuzung der Zustände wieder aufgehoben (siehe /110/ Seite 227). Die Bänder auf der $\bar{\Delta}$ -Achse haben gerade Symmetrie. In $\bar{\Sigma}$ -Richtung gibt es keine Spiegelsymmetrie; bei $2\bar{Y}$ sind bindende und antibindende Zustände gegenüber $\bar{F}$ vertauscht.

Gerade Zustände bezüglich einer Spiegelebene durch die Probennormale und Meßrichtung können mit $\vec{A} \parallel \vec{k}_{\parallel}$ oder $\vec{A} \perp$ Probennormale angeregt werden, ungerade nur durch $\vec{A} \perp \vec{k}_{\parallel}$ /114/. In allen Fällen wurde jedoch nur das Band beobachtet, das bei $\bar{F}$ der symmetrischen Kombination entspricht. Wahrscheinlich überwiegt in der Photoemissionsintensität derjenige Anteil, der bei einer 1×1 Überstruktur (keine Auslenkung $\perp$

der Moleküle) zu erwarten wäre. In diesem Fall kann nur ein Band auftreten. Allerdings können zwei Maxima im Abstand von $\sim 0.3\text{eV}$ in einem 0.8eV breiten 4σ Peak nicht aufgelöst werden. Die Abweichung auf der Δ Achse für große $k_{\parallel}$ könnte jedoch als Anzeichen gesehen werden, daß der Schwerpunkt von zwei Peaks unterschiedlicher Intensität gemessen wurde. Die relativen Intensitäten sind aber nur nach Berechnung des Übergangsmatrixelements anzugeben. In einem ähnlichem Fall versuchten Jensen et al. die Intensitäten für die Emission aus den zwei 4σ Bändern unter Annahme von freien Endzuständen zu berechnen /109/. Sie finden, daß erst im zweiten Teil des wiederholten Zonenschemas das beobachtete Maximum etwa in der Mitte zwischen beiden Bändern liegen müßte. Diese "intra-Adsorbat" Aufspaltung der Molekülzustände konnte bisher auch an anderen Systemen nicht beobachtet werden (/113/ S. 161).

Wird die Auslenkung l der CO Moleküle zu Null gesetzt, so entsteht eine (1×1) Struktur, die aber im LEED Bild nicht beobachtet wird. Für diesen Fall ist $R_3 = R_4$ und somit $b_3 = b_4$. Die maximale Auslenkung $l_{\max} = 0.25a$ würde einer $c(2 \times 1)$ Überstruktur entsprechen. Da sie aber durch gekippte Moleküle entsteht, bleibt die $p2mg$ Symmetrie erhalten und die maximale Auslenkung könnte realisiert sein. Für diesen Fall wäre $R_2 = R_3$ und $b_2 = b_3$ und das Gleichungssystem (6.9) könnte mit den gemessenen Bandbreiten nicht erfüllt werden. Der große Unterschied in den Bandbreiten in $[110]$ und $[001]$ Richtung wäre für diesen Fall nicht zu erklären. Dieser Unterschied deutet darauf hin, daß die Auslenkung deutlich kleiner als $l_{\max} = 0.25a$ ist und wurde in der Diskussion des Strukturmodells in Kap.6.2 verwendet.

In Abb.43 sind die gefundenen Überlapp-Parameter b als Funktion des CO-CO Abstands R in einer doppeltlogarithmischen Auftragung gezeichnet. Die direkt aus den Bandbreiten berechneten Werte (mit Pfeil gekennzeichnet) liegen gut im Bereich einer Geraden. Als durchgezogene Quadrate sind die Überlapp-Parameter der $p2mg$ Struktur für eine Auslenkung $\xi = 16\%$ ($l = \xi a$) und punktiert für $\xi = 0\%$ (1×1) eingezeichnet. Zusätzlich zu den eigenen Messungen wurden aus den 4σ Bandbreiten von hexagonalen und hexagonalähnlichen ("compressed") Überstrukturen von CO auf Co(0001) /77/, Ru(001) /115/, Pd(100) /76/, Ir(111) /116/ und Cu(111) /117/ die Überlapp-Parameter $b(R)$ mit dem tight-binding Formalismus berechnet und eingezeichnet. Auch diese Werte liegen in einem schmalen Bereich in der $\ln b - \ln R$ Auftragung. Die aus der Theorie berechneten Überlapp-Matrixelemente

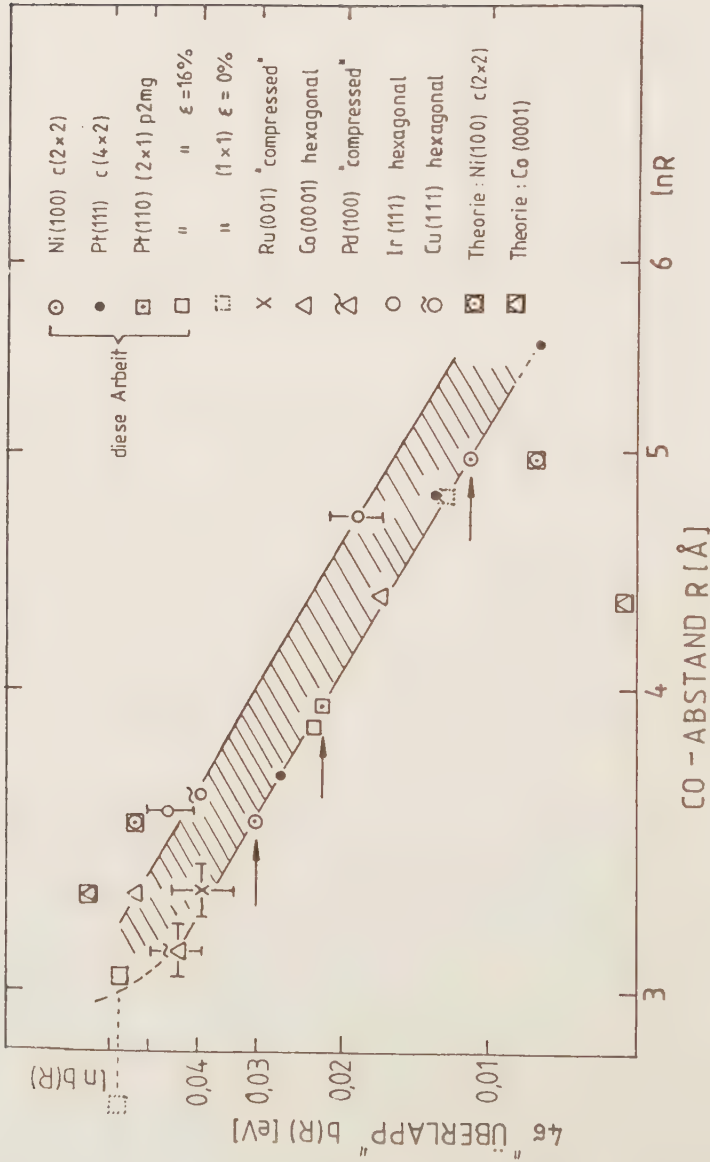


Abb. 43 Doppellogarithmische Auftragung der 4ε Überlapp-Matrixelemente b(R) (siehe Text) gegen den Abstand der CO Moleküle für verschiedene Systeme.

für CO/Co(0001) /77/ und die, aus den CO/Ni(100) Rechnungen /108/ gewonnenen sind ebenfalls angegeben. Die Matrixelemente $b(R)$ folgen innerhalb des Abstandsbereichs $3.1\text{\AA} < R < 5\text{\AA}$ gut der Beziehung:

$$b(R) [\text{eV}] \approx \frac{1.4}{(R [\text{\AA}])^3} \quad (6.10)$$

Auch ein exponentieller Abfall kann an die Meßpunkte innerhalb des obigen R-Bereichs angepaßt werden:

$$b(R) [\text{eV}] \approx 0.4 \cdot \exp(-R [\text{\AA}]/1.4) \quad (6.11)$$

Allerdings ist diese Form für die eigenen Meßwerte etwas schlechter.

Greuter et al. haben eine ähnliche Auftragung für die 46 Bandbreiten durchgeführt und eine Abfallkonstante von $\lambda = 1.3 \text{\AA}$ erhalten (Vergleich mit Gl.6.11) $\lambda = 1.4 \text{\AA}$ /77/. Sie schließen aus dieser Auftragung, daß die 46 Dispersion durch eine direkte CO-CO Wechselwirkung verursacht wird und daß die indirekte Wechselwirkung durch das Substrat /118/ gering ist. Dies müßte sich in einer starken Abhängigkeit des Überlapplements b von der Art der Unterlage zeigen und wird aber, wie aus Abb.43 ersichtlich, nicht beobachtet. Dadurch ist nachträglich auch die eingangs getroffene Näherung gerechtfertigt, die nur isolierte zweidimensionale CO Anordnungen betrachtete.

Rechnungen zum CO-CO Abstandsverhalten des 46 Matrixelements b sind bisher nicht veröffentlicht worden. In kovalenten Festkörpern skalieren die "interatomaren Matrixelemente" mit R^{-2} (R =Bindungslänge) /119/. Dieses Ergebnis ist aber kaum auf CO Strukturen anwendbar.

Für $R < 3.1\text{\AA}$ wachsen die Überlapp-Parameter b stärker als die Beziehungen (6.10) und (6.11) angeben. Neumann findet für das CO/Ni(110)(2x1)p2mg System eine 46 Bandbreite von ca. 0.8eV in $\bar{\Gamma}-\bar{Y}$ Richtung /97/. Da für dieses System der geringste CO Abstand, abhängig von einer möglichen Kippung der Molekülachse, zwischen $2.49\text{\AA} < R < 3.05\text{\AA}$ liegt, bedeutet dies ein starkes Anwachsen der Werte von b für diese kleinen CO Abstände (in Abb.43 als gestrichelte Linie angedeutet).

Damit für die $(2 \times 1)p2mg$ Überstruktur von CO auf Pt(110) die 46 Überlapp-Parameter im schraffierten Bereich von Abb.43 liegen, muß die angenommene Auslenkung der CO Moleküle im Bereich $0.1a < l < 0.2a$ sein. Der schraffierte Bereich enthält die b-Werte der anderen Systeme. Für $l=0$ ((1×1) Struktur) liegt der punktiert gezeichnete Wert $b(2.77\text{\AA})$ weit außerhalb des schraffierten Bereichs und für $l_{\max}=0.25a$ gibt es keine Lösung des Gleichungssystems (6.9). Der eingezeichnete Wert $l=0.16a$ führt zu den Kippwinkeln $\alpha \approx 11^\circ$ für das CO Kippmodell 1 aus Abb.38 und $\alpha \approx 33^\circ$ für das Kippmodell 2.

Die 46 Dispersion fügt sich also für eine mittlere Auslenkung beziehungsweise Verkipfung der CO Moleküle, die damit eine $(2 \times 1)p2mg$ Überstruktur bilden, sehr gut in das Bild der 46 Bandbreiten anderer einfacherer Überstrukturen. So bilden die Energiedispersionen eine weitere Stütze für die innere Konsistenz des entworfenen Strukturmodells von CO auf Pt(110).

Literaturverzeichnis

- 1 D.E. Eastman, J.J. Donelon, N.L. Hien und F.J. Himpsel,
Nucl. Instr. Methods 172 (1980) 327
- 2 D. Rieger, R.D. Schnell, W. Steinmann und V. Saile,
Nucl. Instr. Methods 208 (1983) 777
- 3 R.D. Schnell, D. Rieger und W. Steinmann, J. Phys. E
(Sci. Instr.) 17 (1984) 221
- 4 T.N. Rodin und G. Ertl, in "The Nature of the Surface
Chemical Bond", North-Holland Publishing Company, Amster-
dam, New York, Oxford (1979), und Referenzen darin
- 5 E.W. Plummer und W. Eberhardt, Advan. Chem. Phys. 49
(1982) 533
- 6 C.C. Allyn, T. Gustafsson und E.W. Plummer
Chem. Phys. Lett. 47 (1977) 127 und
Solid State Commun. 28 (1978) 85
- 7 K.Horn, A.M. Bradshaw und K. Jakobi, Surface Sci. 72
(1978) 719
- 8 T.E. Madey, J.T. Yates, A.M. Bradshaw und K. Hoffmann,
Surface Sci. 89 (1979) 370
- 9 F.P. Netzer, D.L. Doering und T.E. Madey, Surface Sci.
143 (1984) L363
- 10 D.N. Shinn, M. Trenary, M.R. McClellan und McFeely,
J. Chem. Phys. 75 (1981) 3142
- 11 M. Trenary, S.L. Tang, R.L. Simonson und F.R. McFeely,
J. Chem. Phys. 80 (1984) 477
- 12 M.R. McClellan, M. Trenary, N.D. Shinn, M.J. Sayers,
K.L. Amico, E.L. Solomon und F.R. McFeely, J. Chem. Phys.
74 (1981) 4726
- 13 J.W. Davenport, Phys. Rev. Lett. 36 (1976) 945
- 14 R.M. Lambert, Surface Sci. 49 (1975) 325

- 15 P. Hofmann, S.R. Bare, N.V. Richardson und D.A. King,
Solid State Commun. 42 (1982) 645
- 16 P. Hofmann, S.R. Bare und D.A. King, Surface Sci. 117
(1982) 245
- 17 S.R. Bare, K.Griffiths, P. Hofmann, D.A. King, G.L.
Byberg und N.V. Richardson, Surface Sci. 120 (1982) 367
- 18 J.D. Lee, Rev. Sci. Instrum. 44 (1973) 893
- 19 E.E. Koch, Edit., "Handbook on Synchrotron Radiation",
Vol.1, North-Holland, Amsterdam 1983
- 20 R. Becker, "Theorie der Elektrizität", Band 1, Teubner
Verlagsgesellschaft
- 21 R.D. Schnell, Diplomarbeit, Universität München 1981
- 22 W. Ruile, Diplomarbeit, Universität München 1983
- 23 G. Mahan, Phys. Rev. 82 (1970) 4334
- 24 P.J. Feibelman und D.E. Eastman, Phys. Rev. B10 (1974)
4932
- 25 H. Bross, Zeitschrift für Physik B28 (1977) 173
- 26 C.N. Berglund und W.E. Spicer, Phys. Rev. 136 (1974)
A1030 und A1044
- 27 J.B. Pendry, Surface Sci. 57 (1976) 679
- 28 D.W. Jepsen, Phys. Rev. B20 (1979) 402
- 29 F.J. Himpsel, Appl Optics 19 (1980) 3964
- 30 F.J. Himpsel, P. Heiman und D.E. Eastman, Phys. Rev. B24
(1981) 2003
- 31 D.M. Zehner, C.W. White, P. Heiman, B. Reihl, F.J.
Himpsel und D.E. Eastman, Phys. Rev. B24 (1981) 4875
- 32 F.J. Himpsel, D.E. Eastman, P. Heiman, B.Reihl, C.W.
White und D.M. Zehner, Phys. Rev. B24 (1981) 1120
- 33 F.J. Himpsel und B. Reihl, Phys. Rev. B28 (1983) 574
- 34 J.W. Gadzuk, Surface Sci. 43 (1974) 44

- 35 J.W. Gadzuk, Solid State Commun. 15 (1974) 1011 und
Phys. Rev. B10 (1974) 5030
- 36 P.K. Larsen, N.V. Smith, M. Schlüter, H.H. Farrell, K.M.
Ho und L.Cohen, Phys. Rev. B17 (1978) 2612
- 37 A. Liebsch, Phys. Rev. Lett. 32 (1974) 1203 und
Phys. Rev. B13 (1976) 544
- 38 D. Dill, J. Chem. Phys. 65 (1976) 1130
- 39 J.W. Davenport, Jor. Vac. Sci. Technol. 15 (1978) 433
- 40 J.W. Davenport, Dissertation, Universität Pennsylvania
(1976)
- 41 C.W. Seabury, T.M. Rodin, M.M. Traum, R. Bendow und
Z.Hurych, Surface Sci. 97 (1980) 363
- 42 B.W. Holland, Surface Sci. 68 (1977) 490
- 43 M. Scheffler, K. Kambe und F. Forstman, Solid State
Commun. 25 (1978) 93
- 44 S.Y. Tong, C.H. Li und A.R. Lubinsky, Phys. Rev. Lett. 39
(1977) 498
- 45 A. Schichl, Dissertation, TU München, 1980
- 46 J. Hermanson, Solid State Commun. 22 (1977) 9
- 47 T. Grandke und L. Ley, Phys. Rev. B16 (1977) 832
- 48 C. Kittel, "Quantentheorie der Festkörper", R. Oldenburg
Verlag, München, Wien, 1970
- 49 N.V. Smith und P.K. Larsen, in
"Photoemission and the electronic properties of solids",
Ed. B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis; J. Wiley &
Sons, Chichester 1978
- 50 F.J. Himpsel, Advances in Physics 32 (1983) 1
- 51 H.P. Bonzel und S. Ferrer, Surface Sci. 118 (1982) L263
- 52 B.W. Holland und D.P. Woodruff, Surface Sci. 36 (1973)
488
- 53 H. Conrad, G. Ertl, J. Koch und E.E. Latta, Surface Sci.
43 (1974) 462

- 54 K. Christmann und G. Ertl, Z. Naturforsch. 28a (1973) 1144
- 55 H.H. Madden, J Küppers und G. Ertl, J. Chem. Phys. 58 (1973) 3401
- 56 B.E. Hadyen und A.M. Bradshaw, Surface Sci. 125 (1983) 787
- 57 W. Gudat, W. Kisker, G.M. Rothberg und C. Depateaux, Nucl. Instr. Methods 195 (1982) 233
W. Braun und G. Jäkisch, in: Proc. 7th VUV Conf., Jerusalem, 1983, Seite 30
- 58 D. Rieger, R.D. Schnell und W. Steinmann, Surface Sci. 143 (1984) 157
D. Rieger, R.D. Schnell und W. Steinmann, in: Proc. 7th VUV Conf., Jerusalem, 1983, Seite 182
D. Rieger, R.D. Schnell, R. Miranda, K. Wandelt und W. Steinmann, ECOS VI, York, 1984
- 59 R.E. Ballard, "Photoelectron Spectroscopy and Molecular Orbital Theory", Halsted Press, New York 1978
- 60 G. Blyholder, J. Chem. Phys. 68 (1964) 2272
- 61 G. Doyen und G. Ertl, Surface Sci. 43 (1974) 197
- 62 C.F. Brucker und T.N. Rodin, Surface Sci. 86 (1979) 638
- 63 C.F. McConville, S. Somerton und D.P. Woodruff, Surface Sci. 139 (1984) 75
- 64 F.J. Himpsel und T. Fauster, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1583
- 65 H.W. Rudolf und W. Steinmann, Surface Sci. 93 (1980) 107
- 66 P.S. Bagus, C.N. Nelin und C.W. Bauschlicher, Phys. Rev. B28 (1983) 5423
- 67 R. Miranda, K. Wandelt, D. Rieger und R.D. Schnell, Surface Sci. 139 (1984) 430
- 68 G. Ertl, M. Neumann und K. M. Streit, Surface Sci. 64 (1974) 393

- 69 C.M. Comrie und R.M. Lambert, J. Chem. Soc. Faraday I, 72
(1976) 1659
- 70 G. Broden, T.N. Rodin, C. Brucker, R. Benbow und
Z. Hurych, Surface Sci. 59 (1976) 539
- 71 K. Hermann und P.S. Bagus, Phys. Rev. B16 (1977) 4195
- 72 P.S. Bagus, K. Hermann und M. Seel, J. Vac. Sci. Technol.
18 (1981) 435
- 73 D.E. Ellis, E.J. Baerends, H. Adochi und F.W. Averill,
Surface Sci. 64 (1977) 649
- 74 A. Rosèn, P. Grundevik und T. Morovic, Surface Sci. 95
(1980) 477
- 75 G. Doyen, Surface Sci. 122 (1982) 505
- 76 J. Batra, K. Hermann, A.M. Bradshaw und K. Horn, Phys.
Rev. B20 (1979) 801
- 77 F. Greuter, D. Heskett, E.W. Plummer und H.J. Freund
Phys. Rev. B27 (1982) 7117
- 78 S. Anderson und J.B. Pendry, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 363
- 79 M. Trenary, S.L. Tang, R.L. Simonson und F.R. McFeely,
Surface Sci. 124 (1983) 555
- 80 D.P. Woodruff, D. Norman, H.H. Farrell, M.M. Traum und
N.V. Smith, Surface Sci. 95 (1980) 403
- 81 P.K. Larsen, J.N. Neave und B.A. Joyce, J. Phys. C14
(1981) 167
- 82 T. Gustafsson, Surface Sci. 94 (1980) 539
- 83 G. Doyen, Universität München, private Mitteilung
- 84 D.L. Adams, H.B. Nielsen und M.A. Van Hove, Phys. Rev.
B20 (1979) 4789
- 85 E.W. Plummer, T. Gustafsson, W. Gudat und D.E. Eastman,
Phys. Rev. A15 (1977) 2339
- 86 N.W. Ashcroft, in Buch von Ref. 49
- 87 K.L. Kliewer, in Buch von Ref. 49

- 88 T. Gustafsson und E.W. Plummer, in Buch von Ref. 49
- 89 J. Feibelman, Phys.Rev.B12, 1319; Phys.Rev.Lett.34,1092
- 90 K.L. Kliewer, Phys. Rev. B15 (1977) 3759
- 91 K.L. Kliewer und K.H. Bennemann, Phys. Rev. B15 (1977) 3731
- 92 J.H. Weaver, C. Krafka, D.W. Lynch und E.E. Koch, in: Optical Properties of Metals, Part 1, Physics Data 18-1 (1981)
- 93 W. Braun, BESSY, private Mitteilung
- 94 R. Brooks, N.V. Richardson und D.A. King, Surface Sci. 117 (1982) 432
- 95 J.C. Tracy und P.W. Palmberg, J. Chem. Phys. 51 (1969) 4852
- 96 W. Riedl, TU München, private Mitteilung
- 97 M. Neumann, Universität Osnabrück, private Mitteilung
- 98 T.E. Jackman, J.A. Davies, D.P. Jackson, W.N. Unertl und P.R. Norton, Surface Sci. 120 (1980) 389
- 99 S. Ferrer und H.P. Bonzel, Surface Sci. 119 (1982) 234
- 100 B.J. Bandy, M.A. Chesters, P. Hollins, J. Pitchard und N. Sheppard, J. Mol. Struct. 80 (1982) 202
- 101 N. Nishijima, S. Masuda, Y. Sakisaka und M. Onchi, Surface Sci. 107 (1981) 31
- 102 C.W. Bauschlicher und P.S. Bagus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 944
- 103 J. L. Dehmer und D. Dill, Phys. Rev. Lett. 35 (1975) 213
- 104 A. Schichl, D. Menzel und N. Rösch, Chem. Phys. Lett. 105 (1984) 285
- 105 G. Loubriel und E.W. Plummer, Chem. Phys. Lett. 64 (1979) 234
- 106 C.H. Li und S.Y. Tong, Phys. Rev. Lett. 40 (1978) 46
- 107 D.W. Bullett, ECOSS VI, York, 1984

- 108 R.V. Kasovski, Surface Sci. 63 (1977) 370
- 109 E.S. Jensen und T.N. Rodin, Phys. Rev. B27 (1983) 3338
- 110 H. Jones, "The Theory of Brillouin zones and the electronic States in Crystals", North-Holland, 1960
- 111 H.J. Freund, Universität Erlangen, schließt diese Feststellung aus seinen 45-46 Überlapp-Berechnungen aus Ref. 77, (private Mitteilung)
- 112 G. Wachutka, Universität München, private Mitteilung
- 113 N.V. Richardson und A.M. Bradshaw, in "Electron Spectroscopy-Theory, Techniques and Applications", Band 4, Ed. C.R. Brundle, A.D. Baker, Academic Press, New York 1981
- 114 Da der Endzustand in einer Spiegelebene gerade sein muß, folgt dies mit Hilfe der Charaktertafeln und der entsprechenden Darstellung für den Dipoloperator $\vec{A} \cdot \vec{p}$ (Ref. 46)
- 115 P. Hofmann, A. Zartner, M. Glanz, J. Goßler und D. Menzel, Jahresbericht BESSY 1983, Seite 78
- 116 C.W. Seabury, E.S. Jensen und T.N. Rodin, Solid State Commun. 37 (1981) 383
- 117 H.J. Freund, W. Eberhardt, D. Heskett und E.W. Plummer, Phys. Rev. Lett. 50 (1983) 768
- 118 T.L. Einstein und J.R. Schrieffer, Phys. Rev. B7 (1973) 3629
- 119 W.A. Harrison, "Electronic Structure and the Properties of Solids", H.W. Freeman and Company, San Francisco 1980
- 120 S.D. Kevan, R.F. Davis, D.H. Rosenblatt, J.G. Tobin, M.G. Mason, D.A. Shirley, C.H. Li und S.Y. Tong; Phys. Rev. Lett. 46 (1981) 1629
- 121 N.V. Richardson und A.M. Bradshaw; Surface Sci. 88 (1979) 255

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Steinmann für die engagierte Förderung und Unterstützung der Arbeit und für die zahlreichen wertvollen Diskussionen.

Herrn R.D. Schnell danke ich für die tatkräftige Mitarbeit bei den Experimenten am Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung, BESSY, und für anregende Diskussionen. Auch allen Mitgliedern von BESSY, insbesondere Herrn Dr. W. Braun sei gedankt.

Für aufschlußreiche Diskussionen mit den Herren G. Wachutka und Dr. M. Neumann zur CO Bandstruktur und für zahlreiche Anregungen und Ratschläge von den Herren Dr. K. Wandelt, Dr. F.J. Himpsel Dr. V. Saile und Dr. C. Varelas möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

Mein Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe für gute und freundschaftliche Zusammenarbeit, sowie den Angestellten der Werkstatt des Instituts und insbesondere Herrn A. Selzle für die sorgfältige Anfertigung der Arbeiten zum experimentellen Aufbau und die hilfreiche Zusammenarbeit.

Lebenslauf

Name	Detlef Rieger
Geburtsdatum	11. 9. 1952
Geburtsort	Miesbach
Eltern	Dr. Georg Rieger Margarete Rieger, geb. Kalms
1959 - 1963	Volksschule in Miesbach
1963 - 1972	Gymnasium in Miesbach
23. 6. 1972	Abitur
1972 - 1978	Studium der Physik an der Ludwig-Maximilians Universität München Thema der Diplomarbeit: Aufbau und Erprobung einer Meßanordnung zur Untersuchung von Festkörperoberflächen mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED), Auger- spektroskopie und Photoemission
31. 10. 1978	Diplom
seit 1979	wissenschaftlicher Angestellter an der Univer- sität München Arbeiten zur Dissertation unter Leitung von Prof. Dr. W. Steinmann

